

THÈSES

PRESENTEES
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS (MENTION SCIENCES)
PAR

José GARCIA MARCANO
LICENCIE ES SCIENCES
UNIVERSITE CENTRALE DU VENEZUELA

Première thèse

ETUDE DES REACTIONS CATALYTIQUES D'ISOMERISATION
ET CRAQUAGE DU n-HEPTANE :
MISE AU POINT D'UN CATALYSEUR BIFONCTIONNEL

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 30 juin 1970 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE Président
F. COUSSEMANT } Examineurs
R. MONTARNAL }

THÈSES

PRESENTEES
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS (MENTION SCIENCES)
PAR

José GARCIA MARCANO
LICENCIE ES SCIENCES
UNIVERSITE CENTRALE DU VENEZUELA

Première thèse

**ETUDE DES REACTIONS CATALYTIQUES D'ISOMERISATION
ET CRAQUAGE DU n-HEPTANE :
MISE AU POINT D'UN CATALYSEUR BIFONCTIONNEL**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 30 juin 1970 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE Président
F. COUSSEMANT } *Examineurs*
R. MONTARNAL



La présente recherche a été effectuée dans les Laboratoires de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur LAFITTE qui a bien voulu présider ce Jury, à Monsieur le Professeur COUSSEMANT pour avoir bien voulu prendre la responsabilité de cette thèse et me faire part de ses suggestions et à Monsieur MONTARNAL pour les judicieuses remarques dont il m'a fait bénéficier, lors de la rédaction de cette étude.

J'adresse, également, mes remerciements à l'UNIVERSITE DE CARABOBO dont le "plan de rotación" m'a permis de développer ce travail durant deux années.

Je remercie l'I.F.P. qui a bien voulu m'accueillir dans ses Laboratoires et mettre à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation de cette thèse.

Je tiens à associer à ces remerciements Monsieur DUHAUT pour l'efficace collaboration et le grand intérêt qu'il a bien voulu témoigner à ce travail, à Monsieur COSYNS pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues ensemble, dans l'élaboration de cette thèse, à Monsieur LE PAGE, Directeur du Service Catalyseurs et à son personnel pour le concours actif et la chaleureuse ambiance qu'ils m'ont apportés tout au long de ce stage.

A ma Femme,

Madame LIGIA GARCIA

S O M M A I R E

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
Etude explorative sur différents catalyseurs	5
<u>CHAPITRE I - CRITERES DE SELECTION DES CATALYSEURS</u>	9
<u>CHAPITRE II - RECHERCHE D'UNE FORMULE CATALYTIQUE A BASE DE TAMIS MOLECULAIRE</u>	10
II.A - Choix préliminaires	10
II.B - Essais effectués sur le tamis X	14
II.C - Essais effectués sur le tamis Y	16
II.D - Essais avec la mordénite	19
II.E - Etude effectuée sur la mordénite	20
<u>CHAPITRE III - ETUDE CINETIQUE DE LA TRANSFORMATION</u>	36
III.A - Présentation des résultats	36
- Influence de débits molaires des réactifs	37
- Influence de la pression totale	41
- Influence de la température	41
- Effet des poisons	42
III.B - Interprétation des résultats	48
- Détermination du schéma réactionnel	48

CHAPITRE IV - ESSAI DE DETERMINATION DE LA CINETIQUE APPARENTE DES REACTIONS COMPOSAN-
TES 50

IV.A - Détermination des ordres apparents et des constantes apparentes de
vitesse 50

IV.B - Interprétation de l'effet de la pression d'hydrogène 54

IV.C - Détermination des energies d'activation apparentes 55

IV.D - Rôle respectifs des diverses fonctions du catalyseur 59

CONCLUSIONS 61

BIBLIOGRAPHIE 63

ANNEXES 66

INTRODUCTION

Ce travail se situe dans le cadre des études effectuées à l'I.F.P. dans le but de dégager de nouvelles voies d'accès aux composés aromatiques : benzène, toluène et xylène notamment. Ces composés furent longtemps obtenus en Europe comme sous-produits de la houille, mais, en 1970, cette source ne représente plus que 10 % de la production totale. L'industrie pétrolière a progressivement assuré la relève par le développement de deux procédés de transformation : la réformation catalytique et le craquage à la vapeur qui assurent la production d'essences riches en aromatiques (Fig. 1). Une unité de réformation catalytique fournit un réformat dont la composition est donnée dans le tableau I. Une unité de craquage à la vapeur fonctionnant à haute sévérité, fournit une production importante d'éthylène et, comme sous-produit principal, une essence C_5^+ (c'est à dire une essence en hydrocarbures de 5 atomes de carbone ou plus) de point final légèrement supérieur à 200°C et très riche en composés aromatiques (3ème colonne du tableau I).

Pour être utilisée en vue de la production d'aromatiques, cette essence de craquage à la vapeur doit subir des traitements d'hydrogénation et d'hydrosulfuration. En effet, l'analyse de cette essence révèle que :

- la coupe C_5 est très riche en oléfines et dioléfines
- la coupe C_6 est essentiellement aromatique
- la teneur en soufre est telle que l'utilisation ultérieure du benzène pour l'hydrogénation en cyclohexane nécessite une désulfuration poussée.

L'hydrogénation sélective des dioléfines en oléfines de la coupe totale permet, après distillation, de disposer :

- d'une coupe d'essence légère à haut indice d'octane particulièrement intéressante.
- d'une coupe $C_6 - C_8$ (coupe benzène, toluène, xylène dite B.T.X.) contenant peu d'oléfines et constituée essentiellement d'aromatiques.
- d'une coupe C_9 dont la meilleure utilisation possible n'est pas encore trouvée.

Une hydrodésulfuration très poussée est effectuée sur la coupe B.T.X. La teneur en oléfines étant très faible, la consommation d'hydrogène est réduite.

Cette coupe B.T.X. est alors envoyée à une unité d'extraction au même titre que l'essence de réformation. Quel que soit le procédé et le solvant utilisés (procédé I.F.P., D.M.S.O., U.O.P.) le schéma de procédé présente les caractéristiques suivantes :

- les aromatiques après extraction par le solvant sont séparés de celui-ci dans une colonne de réextraction par un autre solvant.
- le solvant secondaire est à son tour séparé du raffinat et de l'extrait aromatique par distillation et recyclé.
- le solvant entraîné en faible quantité dans le raffinat et l'extrait aromatique peut être arrêté par un lavage à l'eau.

Après extraction, chaque aromatique peut être obtenu par distillation. Récemment, plusieurs Sociétés ont annoncé des perfectionnements à la chaîne de traitement de coupes d'essence de craquage à la vapeur.

Hydrocarbon Research Inc. (1) annonce que le benzène peut être obtenu à partir des essences de craquage à la vapeur sans extraction au solvant. Dans ce procédé, la charge (coupe C_5^+ - 200 d'un effluent de craquage à la vapeur ou huile légère produite par un four à coke) qui contient notables quantités de dioléfines, cyclooléfines, styrène est hydrogène dans un premier réacteur. Les composés y sont transformés en composés moins facilement polymérisables. L'effluent est alors chauffé en présence d'un catalyseur à 500-600°C dans un réacteur où s'effectuent les réactions de désulfuration, d'hydrocracking. Les composés sulfurés sont convertis en hydrogène sulfuré. Les composés alkylaromatiques sont transformés en benzène et les composés non aromatiques sont hydrocraqués en hydrocarbures légers.

Mitsubishi Petrochemical Company (2) a dévoilé un nouveau traitement thermique dans lequel l'hydrodésalkylation et la purification d'aromatiques sont accomplies simultanément en vue de produire du benzène à partir de charges contenant des alkylaromatiques. Les avantages revendiqués sont les suivants : du benzène de haute pureté est obtenu en opération normale avec une sélectivité très élevée (99 % de la

théorie) à partir de charges contenant jusqu'à 30 % du poids de non-aromatiques, ce qui élimine l'étape d'extraction des aromatiques et les étapes de distillation. (3)

Enfin, à la suite des travaux du professeur Weisz sur les tamis moléculaires, Mobil Oil. Co. a développé un nouveau procédé : le Selectro-Forming qui permet, à partir d'une essence, d'obtenir une coupe riche en aromatiques. Le principe en est le suivant : le réformat d'une unité de réformation classique est traité dans un quatrième réacteur en présence de deux catalyseurs : un catalyseur de réformation classique contenant du platine et un catalyseur constitué par une zéolite naturelle (Erionite ou offretite) éventuellement modifiée, et ayant une structure cristalline, rigide et uniforme de dimensions appropriées. Lorsque l'unité travaille en production d'aromatiques, les lits catalytiques sont disposés de telle sorte que les paraffines normales et ramifiées qui n'ont pas été déshydrocyclisées pénètrent à l'intérieur des pores du tamis moléculaire où elles sont craquées en composés plus légers qui sont récupérés sous forme de gaz légers du pétrole.

Dans une première étape, l'amélioration du procédé pour accéder plus facilement et plus économiquement aux composés aromatiques est d'essayer de se libérer de l'unité d'extraction. Les spécifications imposés aux produits sont sévères, tout particulièrement pour le benzène destiné à la production de cyclohexane.

En conséquence la conversion des paraffines normales et ramifiées doit être totale car, il est, par exemple, très difficile techniquement et non économique de purifier un benzène qui contient 0,5 % d'heptane normal.

Une autre amélioration consiste à déshydrogéner les naphtènes présentés dans la charge afin d'augmenter la production d'aromatiques et d'hydrogène. Il faut alors rechercher les conditions opératoires qui favorisent cette déshydrogénation par rapport au craquage de ces naphtènes.

Enfin, la meilleure valorisation possible des paraffines serait de les transformer en aromatiques et hydrogène. Cependant, si elles doivent être craquées en hydrocarbures plus légers, la consommation d'hydrogène correspondante devra être aussi basse que possible et le craquage souhaité est celui qui fait apparaître une molécule de butane et une de propane à partir d'une molécule d'heptane.

Les réactions possibles des différentes molécules de paraffines dont le normal heptane constitue une bonne représentation sont donc les suivantes :

I - Isomérisation

II - Aromatisation

III - Craquage

L'examen des données thermodynamiques concernant ces différentes réactions (Annexe 1) permet de délimiter les domaines de variation des différents paramètres opératoires, les réactions doivent être réalisées en présence de molécules aromatiques qui constituent la majeure partie de la charge et qui ne doivent pas être affectées par ces réactions.

Dans la première partie explorative de notre travail, nous avons cherché à définir un type de catalyseur qui permette de transformer, aussi quantitativement que possible, le n-heptane présent dans la charge synthétique avec laquelle nous avons exclusivement travaillé : Toluène 80 % en poids, n-heptane 20 % en poids.

Une formule catalytique a été retenue à la fois pour les résultats qu'elle permet d'atteindre et par ^{le} degré d'originalité qu'elle présente : il s'agit d'un catalyseur constitué d'une zéolite naturelle, la mordénite, noyée dans une matrice et dans laquelle un métal précieux a été incorporé.

Dans une deuxième partie, nous avons cherché à mettre en relief l'influence de certaines propriétés qui résultent du mode de préparation du catalyseur sur son activité et sa sélectivité.

Enfin, nous avons effectué sur l'un des catalyseurs (mordénite) une étude de la cinétique apparente de la réaction afin de dégager un schéma réactionnel simple qui rend compte des phénomènes observés et d'orienter les recherches en fonction du but désiré.

ETUDE EXPLORATIVE SUR DIFFERENTS CATALYSEURS

Les réactions recherchées pour réaliser les améliorations envisagées peuvent être effectuées avec deux types de catalyseurs :

- 1°) Un catalyseur bifonctionnel, tel que le catalyseur de reformation : sur un gel d'alumine évoluée, on dépose, successivement ou simultanément, un composé métallique et un halogène qui créent respectivement à la surface du catalyseur des sites métalliques favorables aux réactions d'hydrogénation-déshydrogénation et hydrogénolyse et des sites acides favorables à l'isomérisation et à la déshydrocyclisation. Cependant, avec de tels catalyseurs, la balance des deux fonctions, métallique et acide, doit être optimisée pour obtenir de bons résultats. Les causes de vieillissement du catalyseur peuvent être, outre le dépôt de coke, une évolution de la surface spécifique du métal, par un regroupement des atomes métalliques - phénomène de frittage - et une évolution de la

fonction acide par disparition d'atomes d'halogènes à partir de la surface du catalyseur ; les auteurs cherchent, d'ailleurs, à compenser cette diminution de la fonction acide en maintenant dans la charge (liquide ou gazeuse) une concentration stationnaire en halogène.

2°) Un tamis moléculaire qui possède, du fait de sa structure cristalline géométrique la propriété de sélectionner les différentes molécules qui le rencontrent : seules peuvent pénétrer à l'intérieur des cavités du tamis, où elles réagissent, des molécules de diamètre inférieur à l'ouverture des pores du tamis.

De plus, le tamis moléculaire possède une certaine acidité, liée à sa nature même et qui n'évolue pas dans le temps tant qu'il ne se détruit pas. Nous avons pensé que cette propriété pourrait être un facteur de stabilité des catalyseurs à base de tamis, et notre recherche a porté essentiellement sur leurs applications. Cependant, afin de situer les performances des tamis, nous avons initialement travaillé avec des catalyseurs classiques de type bifonctionnel.

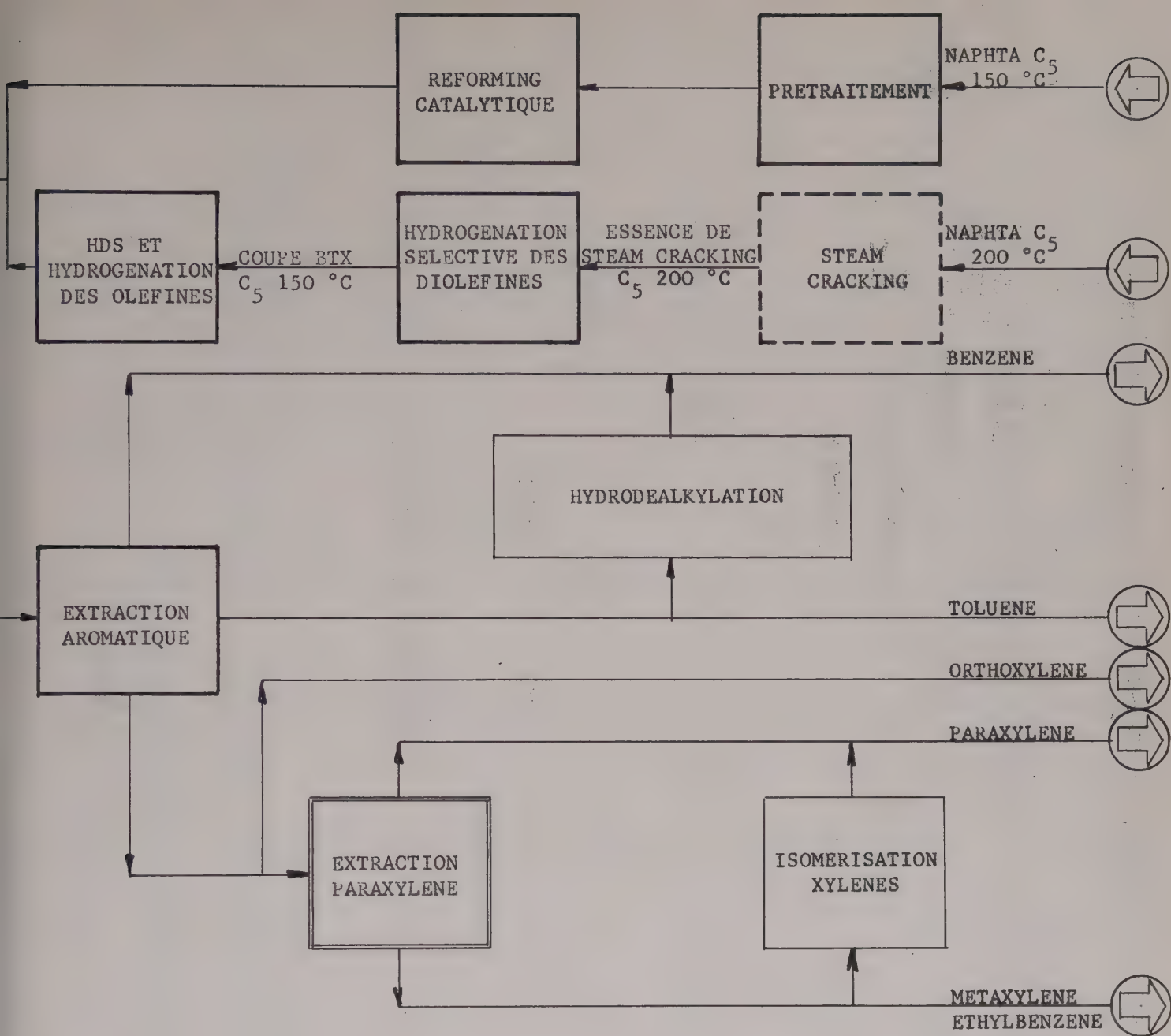


FIG. 1

DIFFERENTES ETAPES DE LA PRODUCTION DES AROMATIQUES

T A B L E A U I

COMPOSITION D'UNE ESSENCE DE STEAM CRACKING

	REFORMAT CATALYTIQUE COUPE B-T-X	ESSENCE DE STEAM CRACKING COUPE B-T-X
Benzène (% poids)	15	60
Toluène (% poids)	40	30
Xylène (% poids)	45	10
Composition typiques	reformat catalytique	essence de steam cracking (cas haute sévérité)
Densité	0,782	0,871
Distillation A.S.T.M (point de coupe °C)	70/147	65/145
Composition (% poids de charge)		
C ₅ ⁺ (P + N + O + DO)		11
C ₆ ⁺ (P + N + O)	37	5
Benzène	6	50
Toluène	20	22
C ₈ aromatiques	26	8
C ₉ aromatiques	11	4
Coupe C ₅		
P + N		5
O + Cyclo O		15
DO + Cyclo DO		80
Soufre (p.p.m)		700

CHAPITRE I

CRITERES DE SELECTION DES CATALYSEURS

Dans un premier temps, les catalyseurs sont testés pour leur activité et leur sélectivité, en fonction des réactions considérées, à savoir :

- 1° - La conversion du n-heptane - Un catalyseur est actif s'il transforme complètement le n-heptane présent dans la charge. Mais il sera plus ou moins intéressant selon qu'il transformera ce réactif en aromatiques et hydrogène ou en iso-heptane, ou en produits légers ($C_3 + C_4 - C_6 + C_1$) ou en produits très légers (éthane et méthane).
- 2° - La conversion des aromatiques - Un catalyseur sera sélectif si, en sa présence, les aromatiques ne subissent aucune transformation. Il sera acceptable cependant s'il ne réalise que des réactions de dismutation telles que :



ou de désalkylation :



Il ne sera pas acceptable s'il entraîne une diminution notable de la quantité initiale d'aromatiques.

CHAPITRE II

RESULTATS OBTENUS SUR CATALYSEUR TYPE REFORMATION

Ces résultats montrent que le n-heptane ainsi que le toluène se craquent beaucoup et ne sont pas intéressants pour notre but (tableau II).

RECHERCHE D'UNE FORMULE CATALYTIQUE A BASE DE TAMIS MOLECULAIRE

II-A - CHOIX PRELIMINAIRES

Nous disposons de trois tamis de base dont les caractéristiques sont décrites dans le tableau N° III.

Nous disposons, par ailleurs, de deux tamis moléculaires LINDE, SK-200 et SK-300, dont les applications possibles sont des réactions de réformation catalytique et des réactions d'hydrogénation. Leurs caractéristiques sont données dans le tableau N° IV. Les résultats obtenus avec ces deux catalyseurs sont présentés dans le tableau V, et sont très peu intéressants à cause du craquage élevé du toluène.

T A B L E A U II

° RESULTATS OBTENUS AVEC DES CATALYSEURS TYPE REFORMING

SUR LES CONVERSIONS DE TOLUENE ET N-HEPTANE

COMPOSITION DE REACTION			N - HEPTANE					TOLUENE		
T °C	P bars	V.V.H.	Composition Catalyseur	% molaire converti	% molaire isomerisé	% molaire craqué	% molaire cyclisé	% molaire converti	% molaire à benzène	% molaire craquée
500	20	2	Pt : 0,2 % Alumine	87	55,6	31,4	-	18,5	1,8	16,7
500	5	1	Pt : 0,2 % Pd : 0,15 % Cl : 0,8 % Alumine	91	-	57,5	31			
500	10	1		100		88	12			
500	20	1		100		99	1			
500	20	2	Pt : 0,2 % Re : 0,15 % Alumine	85	53	32	-	19	2,1	18,9

T A B L E A U III

CARACTERISTIQUES DES TAMIS MOLECULAIRES X, Y, MORDENITE

Amis	Formule Chimique	Procédence	Etat	d _g	d _v	Surface spécifique m ² /g	V. poreux total cc/100 g	Données cristallo-graphiques (Å)	Rapport Si/Al	Nombre de Si+Al par 1000 Å	Système de canaux	Ouverture libre des canaux (Å)	Diamètre des pores (Å)
X	Na ₈₆ (Al ₈₆ Si ₁₀₆ O ₃₈₄)257 H ₂ O	Union Carbide	Poudre	0,62	1,91	554	106	cubique a = 24,7	1,21	12,7	Tridimensionnel	7,4	8 - 9
Y	Na ₅₆ (Al ₅₆ Si ₁₃₆ O ₃₈₄)257 H ₂ O	Union Carbide	Extrudés	0,92		733	68,5	cubique a = 24,7	2,50	12,7	Tridimensionnel	7,4	8 - 9
Mordénite	Na ₈ (Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆)24 H ₂ O	Absorbant Air liquide	Poudre	0,73	2,08	319	89	orthorhombique a = 18,13 b = 20,49 c = 7,52	5	17,2	Bidimensionnel	6,7 7,0	5

T A B L E A U IV

CARACTERISTIQUES DES CATALYSEURS SK - 200 ET SK - 300

D E S I G N A T I O N	S K - 2 0 0	S K - 3 0 0
S u r f a c e	500 m ² /g	500 m ²
D e n s i t é	0,7 g/cc	0,65 g/cc
C O M P O S I T I O N		
S i O ₂	65,6 ± 0,5 % Pds	64,4 ± 0,5 % Pds
A l ₂ O ₃	22,3 ± 0,5 % Pds	21,8 ± 0,5 % pds
N a ₂ O	1,8 ± 0,2 % Pds	13,3 ± 0,5 % pds
C a O	10,3 ± 0,3	
C l ⁻	0,05	0,05
F ⁻	0,05	0,05
P t	0,5 ± 0,02 % Pds	0,5 ±
P d		0,5 ± 0,02 % Pds

T A B L E A U V

RESULTATS OBTENUS AVEC LES CATALYSEURS SK - 200 ET SK - 300

SUR LES CONVERSIONS DE TOLUENE ET N-HEPTANE

CONDITIONS DE REACTION			CATALYSEURS	N- HEPTANE			TOLUENE			
T, °C	P, bars	V.V.H.		% molaire converti	% molaire isomerisé	% molaire craqué	% molaire converti	% molaire à benzène	% molaire à xylènes	% molaire craqué
500	45	1	SK - 200	64	-	-	42	18,5	8,8	14,7
525	45	1		89	-	-	53	28,0	8,9	16,6
550	45	1		92	-	-	59	38,0	6,8	14,8
570	45	1		100	-	-	72	43,2	3,0	26,0
500	20	2	SK - 300	18,8	18,8	4,5	16,5	0,5		16,0

II-B - ESSAIS EFFECTUES SUR LE TAMIS X

Le tamis X constitue le produit de base pour les catalyseurs de craquage à la vapeur. Cependant, il n'est pas très stable thermiquement, son réseau cristallin se dégrade en une structure amorphe, en présence de faible quantité d'eau à température élevée. Il est utilisé industriellement et de très nombreuses publications rendent compte des résultats obtenus dans l'étude de plusieurs réactions qui nous intéressent :

- Craquage de n-décane (5) (6)
- Craquage du Cumène (7) (8) (9) (10)
- Isomérisation et Hydro-isomérisation de paraffines normales (11) (12) (13)
- Réformation de naphtas (14)
- Alkylation ou désalkylation des aromatiques (15).

Nous n'avons effectué que quelques essais avec des catalyseurs à base de tamis X. En effet, les résultats (tableau VI) montrent que dans les conditions données de réaction, la conversion du n-heptane est très faible alors que, déjà, il apparait des pertes de molécules aromatiques.

Mais, surtout, le faible intérêt suscité par les tamis X réside dans leur stabilité insuffisante. Après deux essais correspondant à environ 16 heures de marche normale, des mesures de diffraction de rayons X montrent, en effet, que la structure cristalline a complètement disparu et que le catalyseur est complètement amorphe.

TABLEAU VI

RESULTATS OBTENUS AVEC CATALYSEURS CONTENANT TAMIS X

Conditions opératoires :

T : 500°C

P : variable

VVH: 2 h^{-1}

Composition Catalyseur %	P bars	Conversion molaire (%) basée sur le nC ₇					Conversion molaire basée sur le toluène		
		% conversion molaire nC ₇	% isom. nC ₇	% cracking nC ₇	rapport isom/crack.	% conversion molaire toluène	% conversion en benzène	% conversion en cracking	
Tamis X : 60	10	34,0	30,0	4,0	7,5	2	0,30	1,70	
Al ₂ O ₃									
Pt : 0,5	20	36,0	30,0	6,0	5,0	3	0,20	2,80	
Tamis X : 40	5	17,0	-	-	-	4	1,4	2,40	
Al ₂ O ₃ : 60	10	18,4	-	-	-	5	0,80	4,20	
Ni : 1	20	23,0	-	-	-	6	1,50	4,60	

II-C - ESSAIS EFFECTUES SUR LE TAMIS Y

Le tamis Y n'est pas seulement plus actif catalytiquement mais aussi plus stable que le tamis X. A cet égard, le type Y a les propriétés suivantes spécifiques en comparaison avec le type X :

1° - Stabilité thermique plus élevée. Le tamis Y peut être soumis à une température très élevée et peut subir une décationisation plus complète par chauffage sans perte de structure.

2° - Stabilité hydrolytique plus élevée. Les catalyseurs type Y sont moins susceptibles à une perte de cristallinité en présence d'une certaine humidité, aux plus hautes températures pendant la régénération oxydative.

3° - Stabilité plus élevée en présence d'acides : à la différence des tamis X qui se dégradent en solutions d'échange de pH inférieur à 5, les tamis Y sont relativement stables en solutions de pH aussi bas que 3.

Le tamis Y est utilisé dans de nombreux procédés mettant en jeu des réactions proches de celles qui nous intéressent :

- Craquage catalytique de gas-oil (16)
- Isomérisation des essences légères (11). En présence de platine, le tamis CaY est plus actif que le NaY.
- Réformation catalytique de naphtas (14)
- Polymérisation des oléfines (17) (18)(19)
- Alkylation des hydrocarbures aromatiques (20) (21) (22). Dans l'alkylation en phase vapeur du benzène pour l'éthylène, le tamis Y est très actif puisque le rendement en éthylbenzène atteint 66 % à 177°C, si la teneur en sodium dans la zéolite ne dépasse pas 0,22 % en poids environ.
- Hydrodésalkylation de toluène (15).

Les résultats obtenus avec le tamis Y sont rassemblés dans le tableau VII. Comparé au tamis X, il apparaît comme plus actif dans les mêmes conditions, mais son activité est essentiellement craquante : 93 % du n-heptane transformé donnent, en effet, des produits légers, alors que 7 % seulement sont isomérisés. L'isomérisation

du n-heptane est d'ailleurs favorisée par une élévation de la pression, mais celle-ci favorise également la transformation des molécules aromatiques.

La matrice, c'est-à-dire, le produit solide dans lequel est dispersé le tamis moléculaire a un rôle important. En effet, elle donne de bonnes propriétés mécaniques qui facilitent la mise en forme du catalyseur et lui confère, en particulier, une résistance mécanique qui lui permettra de subir, sans dommages, au sein du lit catalytique, toutes les contraintes mécaniques ou thermiques prévues ou accidentelles. Elle doit être suffisamment poreuse pour permettre un accès de la charge dans le tamis et aussi doit être stable à la température et à la vapeur d'eau ; autrement, il se produira un frittage qui empêchera l'arrivée de la charge au sein du tamis. De plus, moins chère que le tamis, sa présence dans les catalyseurs en diminuera le prix.

Les résultats expérimentaux montrent que la nature du matériau de la matrice employé joue un rôle chimique important qui peut influencer les performances du catalyseur final.

Du point de vue de la conversion du n-heptane, l'activité du catalyseur est exaltée par l'alumine en comparaison avec la silice.

Du point de vue de la conversion des molécules aromatiques, on observe que, pour des conversions totales identiques, la silice, au contraire de l'alumine, favorise l'hydrodésalkylation du toluène par rapport au craquage.

L'examen du catalyseur par diffraction de rayons X montre que, même après des essais à haute pression, le catalyseur à base de tamis Y conserve sa structure cristalline.

T A B L E A U VII

RESULTATS OBTENUS AVEC CATALYSEURS CONTENANT TAMIS Y

Charge :

80 % Toluène

20 % nC₇

Conditions opératoires :

T : 500°C

P : variable

VVH : 2 h⁻¹

Composition Catalyseur (%)	P bars	Conversion molaire (%) basée sur le nC ₇			Conversion molaire (%) basée sur le toluène		
		Conversion totale	Isomérisation	Cracking	Conversion totale	en Benzène	en Cracking
Tamis Y : 30 (50% échange) Silice : 70 Pt : 0,4	5	10,4	-	10,4	-	-	-
	10	15,0	-	15,0	1,3	-	-
	40	87,0	16,20	70,8	33,0	18,2	15,0
Tamis Y : 60 (65 % échange) Silice : 40 Pt : 0,5	5	10,0	-	10,0	6,0	4,5	1,70
	10	12,0	-	12,0	8,0	6,0	2,0
	20	26,0	-	26,0	13,3	9,0	4,3
Tamis Y : 60 (50 % échange) Alumine : 40 Pt : 0,5	5	45,0	0,43	44,6	6,0	2,8	3,2
	10	49,0	0,66	48,3	6,0	2,0	4,0
	20	81,0	5,30	75,5	13,0	5,8	7,0

II-D - ESSAIS AVEC LA MORDENITE

De nombreuses études ont été publiées sur les réactions effectuées en présence de mordenite, en particulier, sur la forme acide de la mordenite (23,24,25,26). Celle-ci est remarquablement active pour la conversion d'hydrocarbures ; elle capable de craquer le n-hexane à 200°C (24), ce qui indique une activité bien plus grande que les catalyseurs type silice-alumine conventionnels.

Un catalyseur à base de mordenite forme acide, a la même activité isomérisante pour le n-hexane, qu'il soit ou non chargé de métal précieux. Par contre, en ce qui concerne l'isomérisation du n-heptane, la forme acide sans métal est à peu près inactive, alors que la forme acide contenant du Palladium montre une excellente activité craquante et isomérisante (27).

Dans les réactions de molécules aromatiques, cette zéolite réalise la conversion du benzène en toluène et éthylbenzène à environ 400°C (27). En outre, elle constitue la base du nouveau catalyseur de procédé de transalkylation ou dismutation du toluène mis au point par TOYO RAYON.

De plus, même à l'état de forme acide, la mordenite présente une très grande stabilité thermique : elle peut, en effet, être chauffée jusqu'à 800°C sans perdre sa structure cristalline.

Les premiers résultats obtenus avec ce tamis (craquage élevé du n-heptane pour faible craquage du toluène) ayant semblé intéressants, une étude plus approfondie a été entreprise afin de dégager une formule catalytique basée sur la mordenite.

II-E - ETUDE EFFECTUEE SUR LA MORDENITE

Les tableaux VIII - XIII et les figures 2 - 4 rendent compte des résultats obtenus en faisant varier différents paramètres de préparation du catalyseur.

Tableau VIII	- Influence du taux d'échange $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$ sur la conversion du n-heptane et du toluène (figures 2, 3, 4).
Tableau IX	- Influence de la teneur en platine d'un catalyseur échangé au maximum avec NH_4^+ sur la conversion du n-heptane et toluène (figures 5, 6).
Tableau X	- Influence de la teneur en platine d'un catalyseur à faible pourcentage d'échange (25 % avec NH_4^+) sur la conversion du n-heptane et du toluène (figure 7).
Tableau XI	- Influence de la nature de l'échange sur la conversion du du n-heptane et du toluène (figure 8).
Tableau XII	- Influence de la nature du métal sur la conversion du n-heptane et du toluène (échange total).
Tableau XIII	- Influence de la matrice sur la conversion du n-heptane et du toluène (échange total) (figure 9).

De ces résultats, il ressort que le taux d'échange $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$ est un paramètre essentiel.

- Déjà, pour des taux d'échange faibles, la conversion du n-heptane est importante et elle devient totale pour un taux d'échange de 60 - 65 %.
- L'isomérisation du n-heptane diminue très rapidement avec l'augmentation du taux d'échange et, dès 50 % d'échange, la totalité du n-heptane est transformée en molécules légères.
- L'influence du taux d'échange sur la transformation des molécules aromatiques est également très nette. En effet, le nombre de molécules de toluène qui réagissent augmente, mais, alors que la réaction de dismutation du toluène semble atteindre un maximum, des pertes de molécules aromatiques par craquage deviennent de plus en plus importantes.

- Pour un échange $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ total, la teneur en platine n'a aucune importance, aussi bien sur la transformation des molécules de n-heptane que sur la transformation du toluène : tout l'heptane normal est transformé en molécules légères, ainsi que 50 % environ du toluène converti.
- Pour un échange $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ voisin de 25 %, les molécules aromatiques ne sont pas transformées, que le catalyseur contienne du platine ou non. Par contre, la présence de platine est nécessaire pour obtenir une conversion importante de l'heptane normal. L'effet de la teneur en platine semble dépendre du taux d'échange. En effet, pour une valeur d'échange donnée, une augmentation de la teneur en platine n'a aucune influence sur la conversion du n-heptane. Le tableau XI nous montre que la nature de l'échange $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ ou $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{++}$ n'a pas d'influence sur la transformation des aromatiques ou n'en a que très peu.
- Par contre, l'échange $\text{Na}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ est beaucoup plus efficace que l'échange $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{++}$ pour la conversion totale du n-heptane, mais avec une inversion de l'importance des réactions isomérisation-craquage. De plus, en présence de calcium, une augmentation de la teneur en platine entraîne une augmentation de la conversion totale du n-heptane, mais principalement au profit des réactions de craquage.
- La nature du métal précieux engagé a une certaine influence sur la conversion du n-heptane et sur la conversion du toluène : dans les mêmes conditions, le platine se révèle plus actif que le palladium. En effet, même à une teneur élevée de 0,5 % le palladium ne réalise pas la conversion totale du n-heptane alors que, comme nous l'avons vu plus haut, une teneur en platine de 0,12 % est suffisante.

Enfin, le tableau XIII montre que la dilution du tamis moléculaire dans une matrice entraîne une amélioration des performances du catalyseur ; fort curieusement, la nature de cette matrice n'a que peu d'influence au contraire de ce que l'on a trouvé avec le tamis Y. Ce résultat inattendu devra, toutefois, être confirmé par des essais plus nombreux et plus variés.

T A B L E A U VIII

INFLUENCE DU TAUX D'ECHANGE $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$ SUR LA CONVERSION DU nC_7 et TOLUENE

Composition Catalyseur % :

Mordénite : 60
 Al_2O_3 : 40
 Pt : 0,25

Conditions opératoires :

T : 500°C
 P : 20 bars
 $\frac{\text{H}_2}{\text{HC}}$: 3,0 molaire

Taux échangé %	Données basées sur la conversion du nC_7			Données basées sur la conversion du Toluène			
	% conversion molaire nC_7	% cracking nC_7	Isomérisation nC_7	% conversion mol. toluène	en Benzène	en xylènes	en cracking
0-2	53	26	26	0	-	-	-
25	91	71	19	4	2	1	1
50	95	95	-	23	8	7	8
65	99	99	-	63	23	17	23
93	99	99	-	65	18	16	31

T A B L E A U IX

INFLUENCE DE LA TENEUR EN Pt SUR LA CONVERSION DU nC_7 ET TOLUENE

Composition Catalyseur % : Conditions opératoires :

Mordénite : 60 T : 500°C

Al_2O_3 : 40 P : 20 bars

Pt : variable VVH : 2 h⁻¹

Tamis échange total avec NH_4^+

$\frac{H_2}{HC}$: 3,0 molaire

Pt %	Données basées sur la conversion nC_7		Données basées sur la conversion du Toluène			
	% conversion molaire nC_7	% cracking nC_7	% conversion mol. toluène	en benzène	en xylènes	en cracking
0,12	98	98	65	18	14	31
0,25	99	99	65	18	16	31
0,50	100	100	70	19,2	17,6	31

T A B L E A U . X

INFLUENCE DE LA TENEUR EN Pt SUR LA CONVERSION DU nC_7 ET TOLUENE

Composition Catalyseur % :

Conditions opératoires :

Mordénite : 60

T : 500°C

Al_2O_3 : 40

P : 20 bars

Pt : variable

VVH : 2 h⁻¹

Tamis échangé 25 % avec NH_4^+

Pt %	Données basées sur la conversion nC ₇			Données basées sur la conversion du Toluène			
	% conversion molaire nC ₇	% cracking nC ₇	Isomérisation nC ₇	% conversion mol. toluène	en benzène	en xylènes	en cracking
0	18	18	0	4	2	1	1
0,12	91	71	19	4	2	1	1
0,25	91	71	19	4	2	1	1
0,50	93	75	17	6	2	1	3

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ECHANGE

SUR LA CONVERSION DU nC_7 ET TOLUENE

COMPOSITION CATALYSEUR %

Mordénite : 60

 Al_2O_3 : 40

Pt : variable

CONDITIONS OPERATOIRES

T : 500°C

P : 20 bars

VVH : 2 h⁻¹ $\frac{H_2}{HC}$: 3,0 molaire

DONNES BASEES SUR LA CONVERSION DU nC ₇						
		Pt %	% conversion molai- re nC ₇	Isomérisation nC ₇	cracking nC ₇	% conversion mo- laire toluène
% de Na ⁺ échangé avec NH ₄ ⁺						
25		0	18	-	18	4
25		0,12	91	19	71	4
25		0,25	91	19	71	4
25		0,50	93	17	75	6
% de Na ⁺ échangé avec Ca ⁺⁺						
25		0,12	51	34	17	3
25		0,25	58	34	24	3
25		0,50	61	37	24	3

T A B L E A U XII

INFLUENCE DE LA NATURE DU METAL

SUR LES CONVERSIONS DE TOLUENE ET nC_7

Conditions opératoires

T : 500°C

P : 20 bars

VVH : 2,0 h⁻¹

$\frac{H_2}{HC}$: 3,0 molaire

Composition Catalyseur (%)	n - heptane			toluène			
	% conversion molaire	% isomérisé	% craqué	% conversion molaire	% molaire benzène	% molaire xylènes	% molaire craqué
Mordénite 60 Alumine 40 Pd 0,5	73	-	73	36,0	17,5	6,3	11,2
Mordénite 60 Alumine 40 Pt 0,5	100	-	100	70	19,2	17,6	33,3

T A B L E A U X I I I

INFLUENCE DE LA MATRICE SUR LA CONVERSION DU nHEPTANE ET TOLUENE

Charge :

80 % Poids Toluène

20 % Poids nC₇

Conditions opératoires :

T : 500°C

P : 20 bars

VVH : 2 h⁻¹

$\frac{H_2}{HC}$: 3,0 molaire

Tamis échange 100 %

COMPOSITION CATALYSEUR (%)	% conversion molaire nC ₇	% conversion molaire toluène	Données basées sur la conversion du Toluène (% molaire)		
			en benzène	en xylènes	en cracking
Mordénite : 60	97,5	64,1	20,3	17,0	26,8
Si O ₂ : 40					
Pt : 0,5					
Mordénite : 60	100	70	19,2	17,6	33,3
Al ₂ O ₃ : 40					
Pt : 0,5					
Mordénite : 100	70	34,0	16	13	5,0
Pt : 0,5					

T A B L E A U X I V

INFLUENCE DU DEBIT MOLAIRE DES REACTIFS

Conditions opératoires

T : 500°C

P : 20 bars

CATALYSEUR		N - HEPTANE						TOLUENE			
Volume	Poids W	débit cc/h	VH	moles nC ₇ /h	moles to- luène/h	moles H ₂ /h	% molaire converti	% molaire isomérisé	% molaire craqué	% molaire converti	% craqué
25	19,5	50	2	0,371	0,093	1,34	91	19,0	71,0	4,0	1,0
25	19,5	100	4	0,700	0,177	2,67	87	23,0	64,0	1,0	-
25	19,5	200	8	1,400	0,354	5,35	68	18,0	50,0	-	-
10	7,8-8,3	160	16	1,115	0,275	4,17	48	18,0	30,0	-	-
10	7,8-8,3	320	32	2,260	0,580	8,34	26	11,0	15,0	-	-

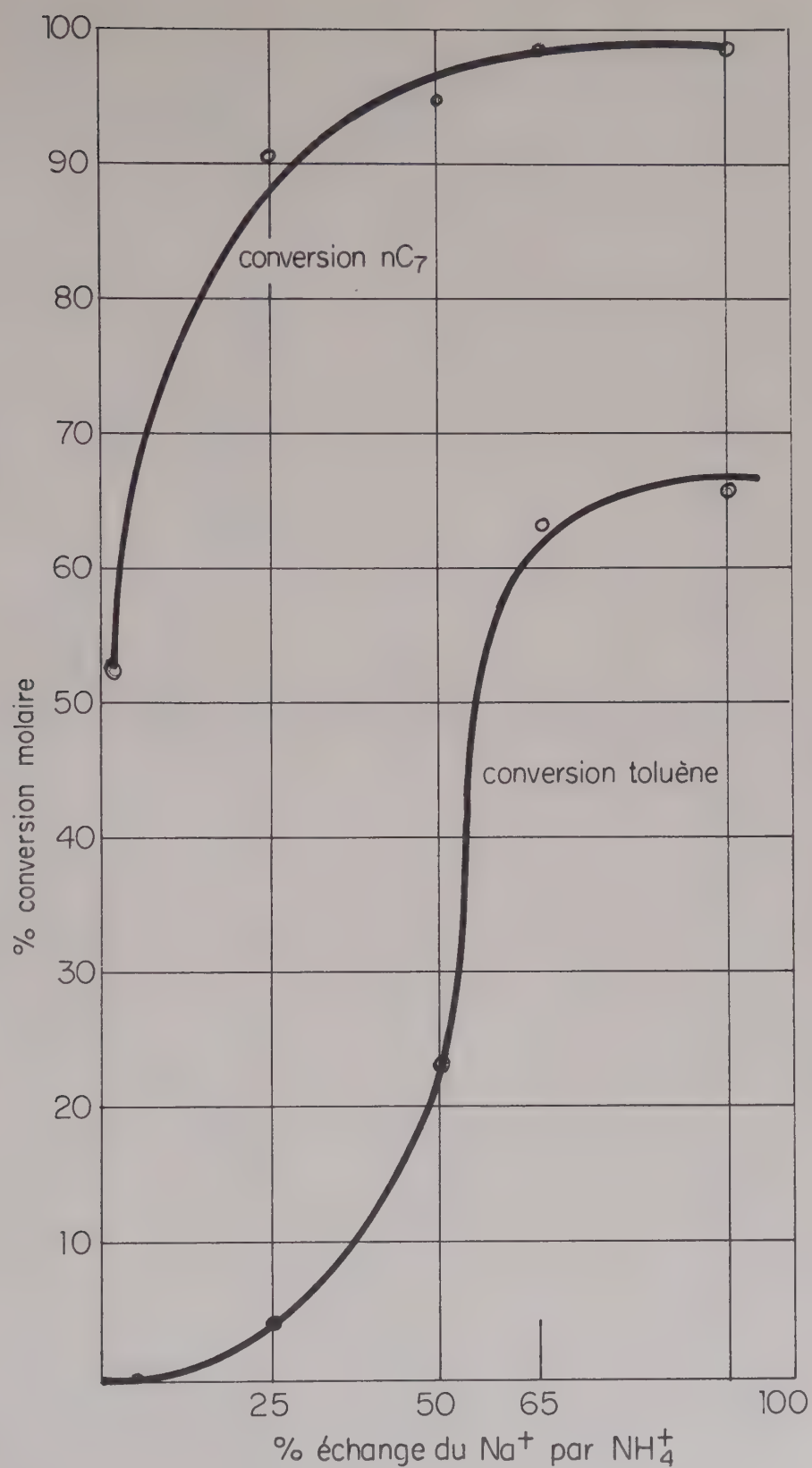


Fig.2 .INFLUENCE DU TAUX D'ÉCHANGE SUR LA
CONVERSION DE TOLUÈNE ET nC_7 .

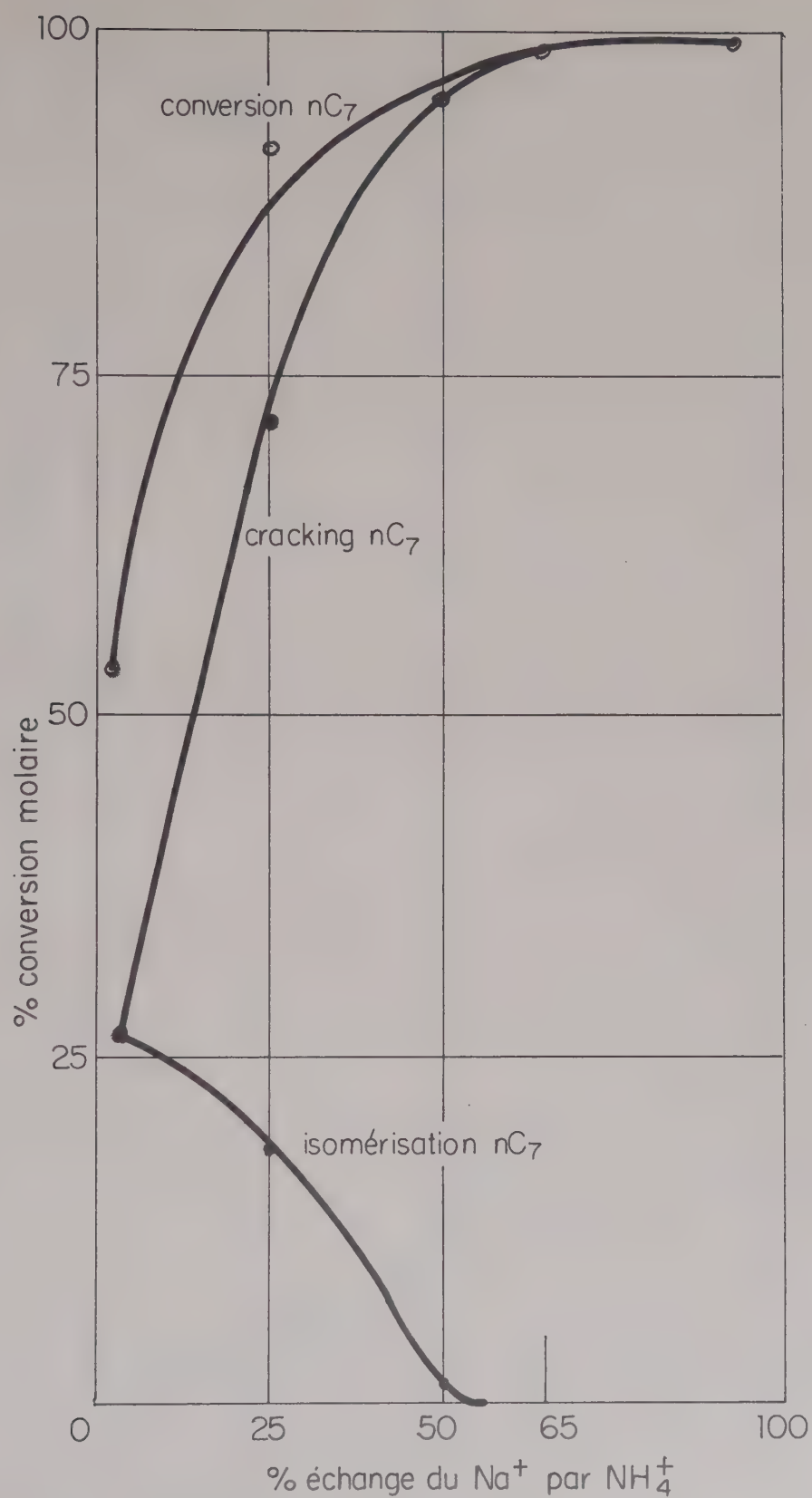


Fig.3 . INFLUENCE DU TAUX D'ECHANGE SUR LA CONVERSION DU nC_7

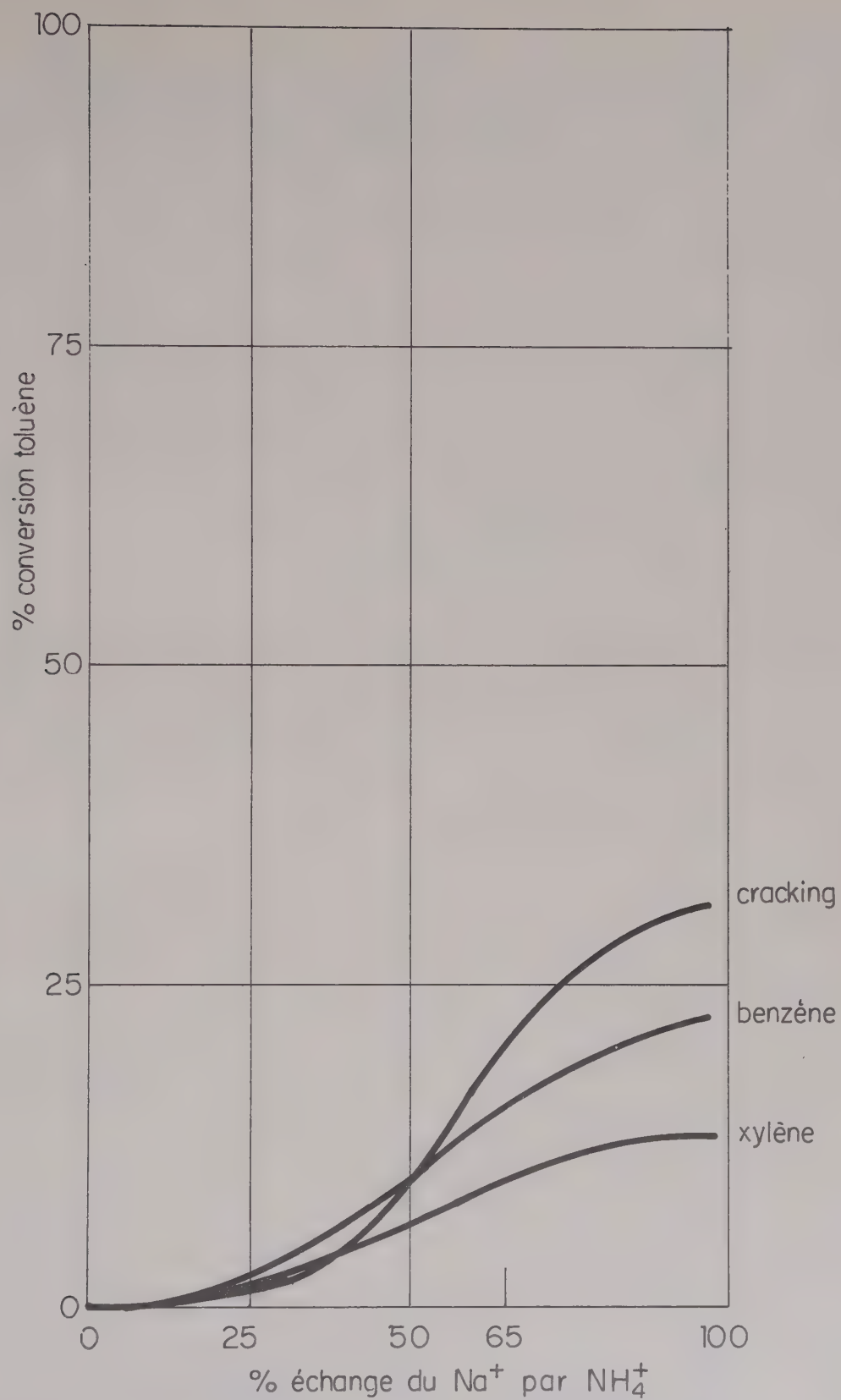


Fig. 4 . INFLUENCE DU TAUX D'ECHANGE SUR LA CONVERSION DE TOLUÈNE .

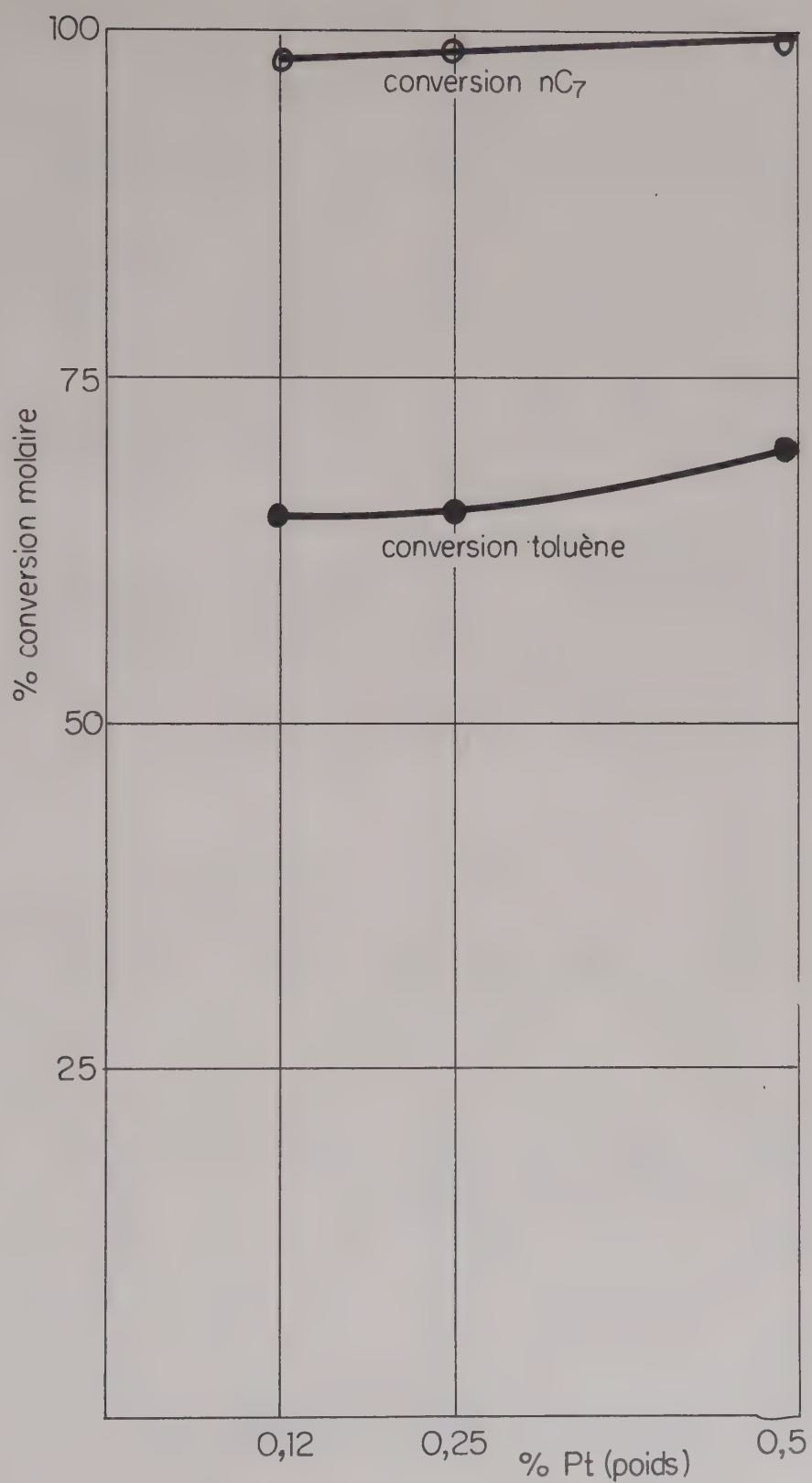


Fig. 5 .INFLUENCE DU TAUX DE Pt A ECHANGE TOTAL SUR LA CONVERSION DE TOLUENE ET nC₇

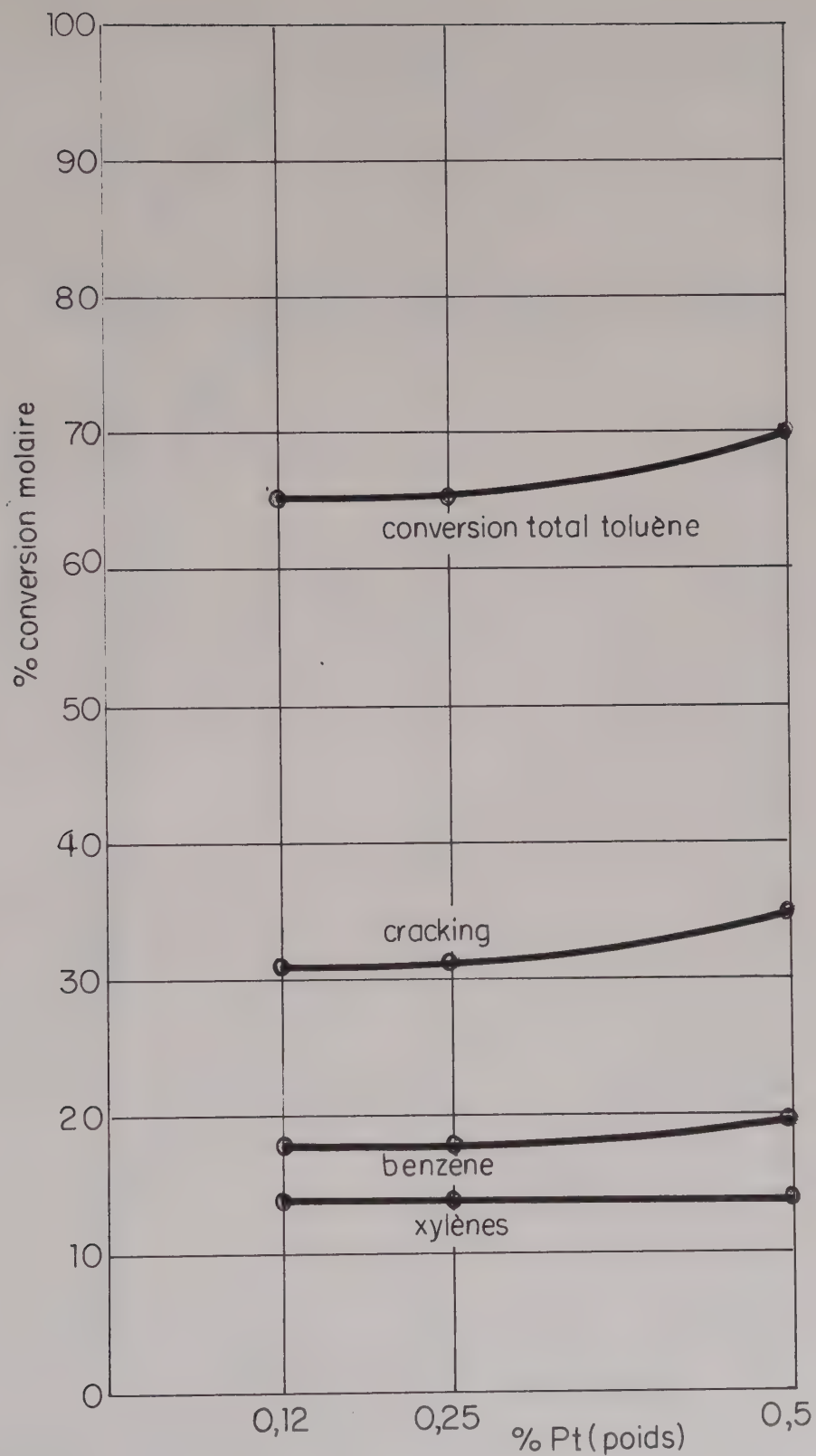


Fig.6 . INFLUENCE DU TAUX DE Pt A ECHANGE TOTAL SUR LA CONVERSION DE TOLUENE

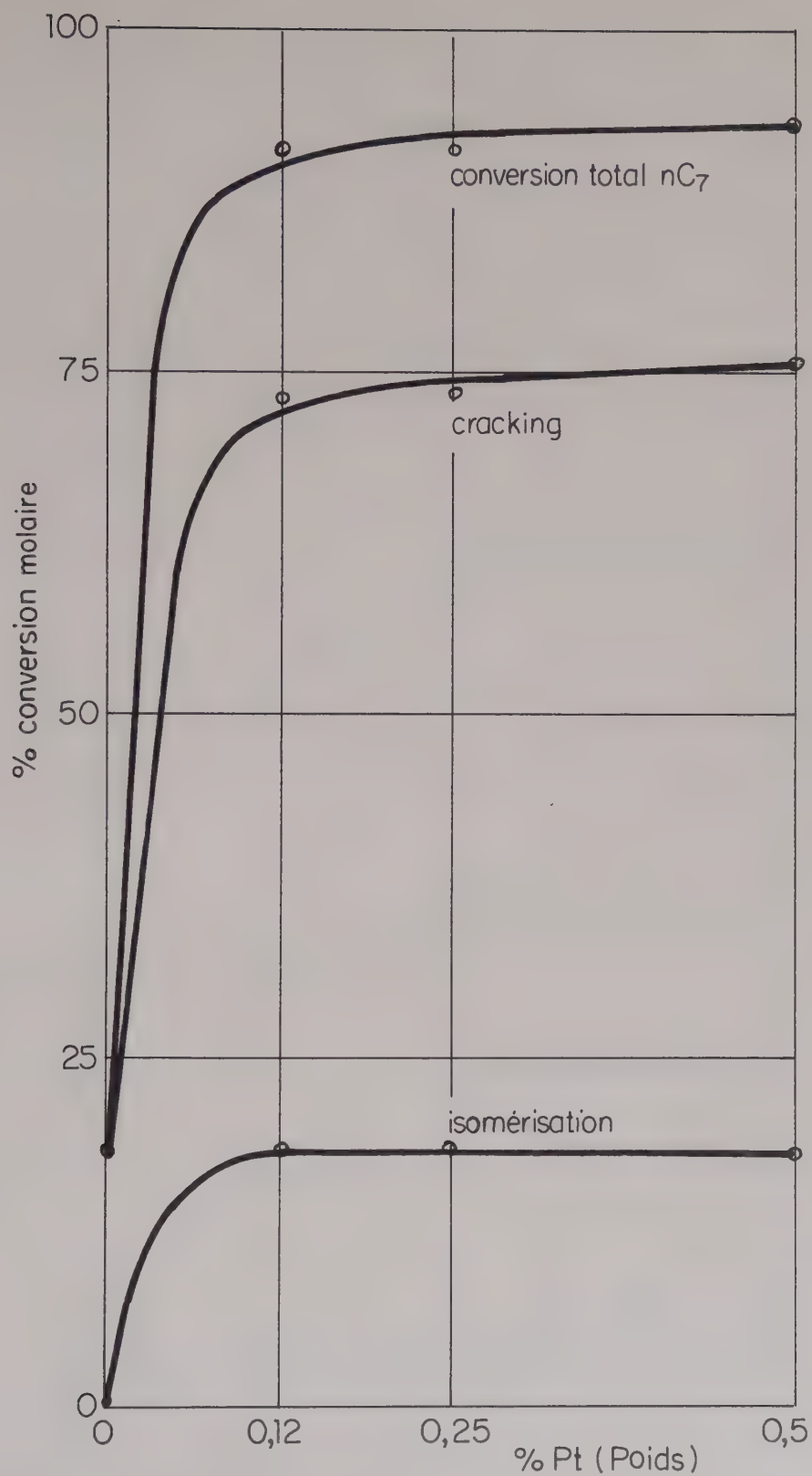


Fig.7 . INFLUENCE DU TAUX DE Pt SUR LA CONVERSION DE nC₇ (à bas taux d'échange NH₄⁺).

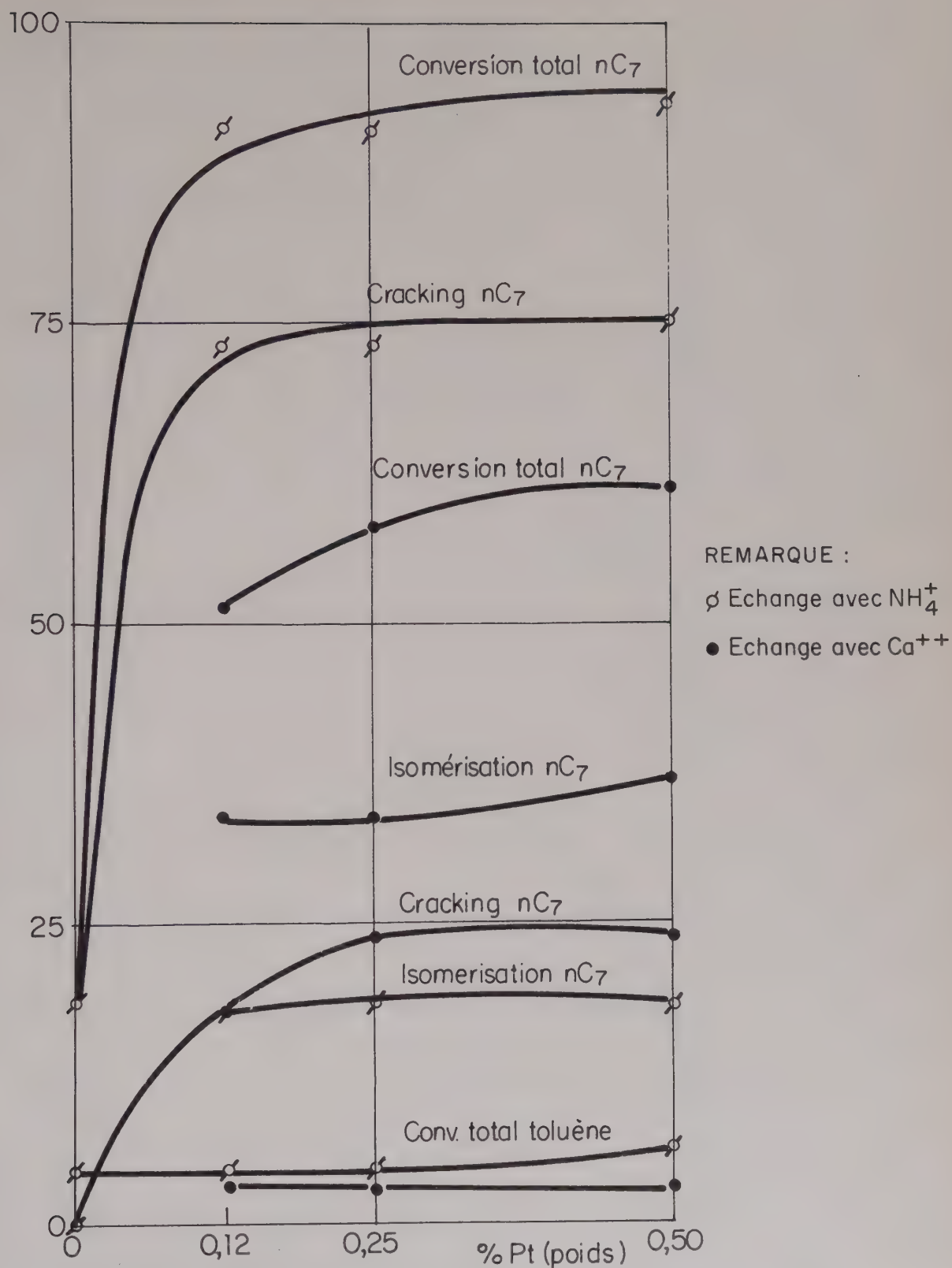


Fig.8 . COMPARAISON ENTRE LES DONNÉES DE CONVERSION DE nC_7 ET TOLUENE AVEC DES CATALYSEURS CONTENANT MORDENITE A 25% D'ECHANGE AVEC NH_4^+ ET Ca^{++}

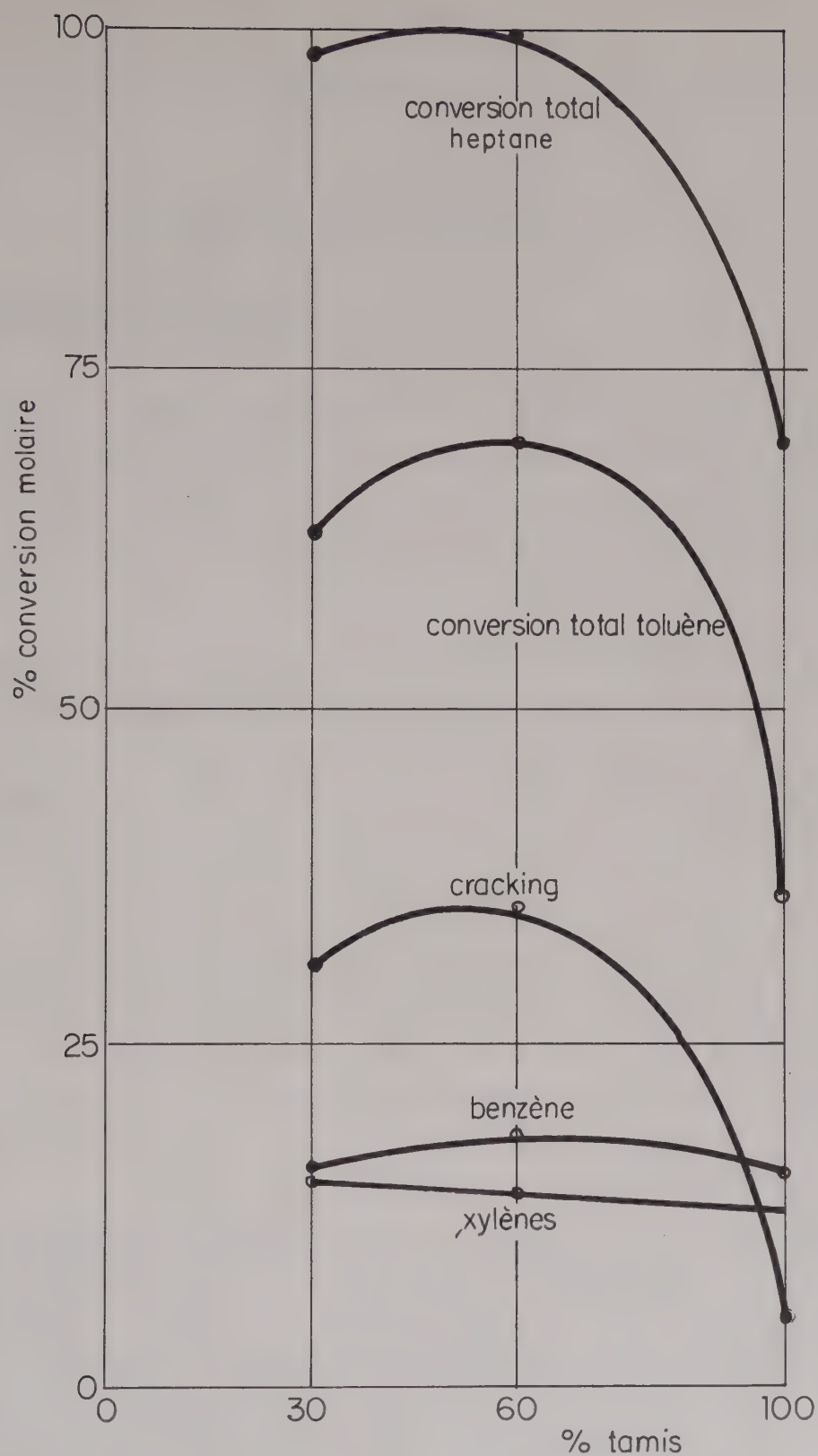


Fig.9 . INFLUENCE DU RAPPORT MORDENITE - ALUMINE DANS UN CATALYSEUR AVEC LE MEME TAUX DE Pt SUR LA CONVERSION DE TOLUENE ET nC_7

CHAPITRE III

ETUDE CINETIQUE DE LA TRANSFORMATION

III-A - PRESENTATION DES RESULTATS

Une formule catalytique acceptable en fonction des objectifs initialement fixés ayant été trouvée, nous avons abordé l'étude de la réaction proprement dite afin d'essayer de dégager un schéma réactionnel dont la connaissance doit aider à une bonne utilisation du catalyseur et aussi à une amélioration de ses propriétés catalytiques par un ajustement de ses différentes fonctions.

Dans un premier temps, les aromatiques sont considérés comme des diluants inertes et nous avons suivi la réaction en considérant :

- la conversion totale du n-heptane, c'est-à-dire, la disparition du n-heptane.
- la réaction de craquage ou d'isomérisation.

Tous les essais sont effectués en régime dynamique sur un lit fixe de catalyseur dont les grains ont un diamètre approximativement ^{au dixième de} égal  celui du réacteur. Dans les conditions de travail utilisées, étant donné la présence d'hydrogène, la réaction a lieu en phase vapeur et le mélange réactionnel est entièrement vaporisé à l'entrée du lit catalytique.

D'autre part, l'hydrogène introduit est en large excès par rapport à l'hydrogène consommé dans les réactions de craquage : en effet, quelques analyses de gaz nous ont montré que ce craquage est très sélectif en présence de mordenite, près de 90 % des molécules de gaz étant du butane et du propane. Nous avons donc admis, en première approximation, que la réaction s'effectue sans variation du nombre de molécules et de façon isotherme à l'échelle du lit catalytique.

Nous avons étudié l'influence des paramètres opératoires dont les résultats

expérimentaux sont respectivement présentés dans les tableaux :

- Débit molaire des réactifs	- Tableau XIV
- Pression partielle d'hydrogène	- Tableau XV
- Température	- Tableau XVI
- Effet des poisons :	
- Effet du soufre	- Tableau XVII
- Effet de l'ammoniac	- Tableau XVII

REMARQUE IMPORTANTE

Dans la présentation des résultats, nous n'envisageons, comme réactions possibles du n-heptane, que l'isomérisation sans chercher à différencier les nombreux isomères et le craquage. Une troisième voie parallèle pourrait être imaginée qui conduit à la cyclisation du n-heptane. Mais, dans la plupart des cas, les analyses ont montré que le nombre total de molécules aromatiques présentées dans le produit, était inférieur au nombre initial. Très rarement, le nombre de moles aromatiques dans le produit a été supérieur au nombre initial, mais toujours dans les limites d'erreurs possibles portant sur les quantités de réactifs introduites, le poids de recette et les résultats de l'analyse chromatographique. En tout cas, la conversion du toluène a été faible ou nulle.

- INFLUENCE DU DEBIT MOLAIRE DES REACTIFS

Les données du tableau XIV résument les résultats obtenus. Afin de mieux les visualiser, nous avons, dans la figure 10, porté la conversion molaire du n-heptane, la concentration molaire d'isomères et de molécules craquées en fonction du temps de contact défini ici comme l'inverse de la V.V.H. (débit volumique horaire liquide de la charge par unité de volume du lit catalytique).

Nous voyons que la conversion totale du n-heptane et le craquage augmentent avec le temps de contact, alors que l'isomérisation passe par un maximum ou, tout au moins, atteint une valeur asymptotique.

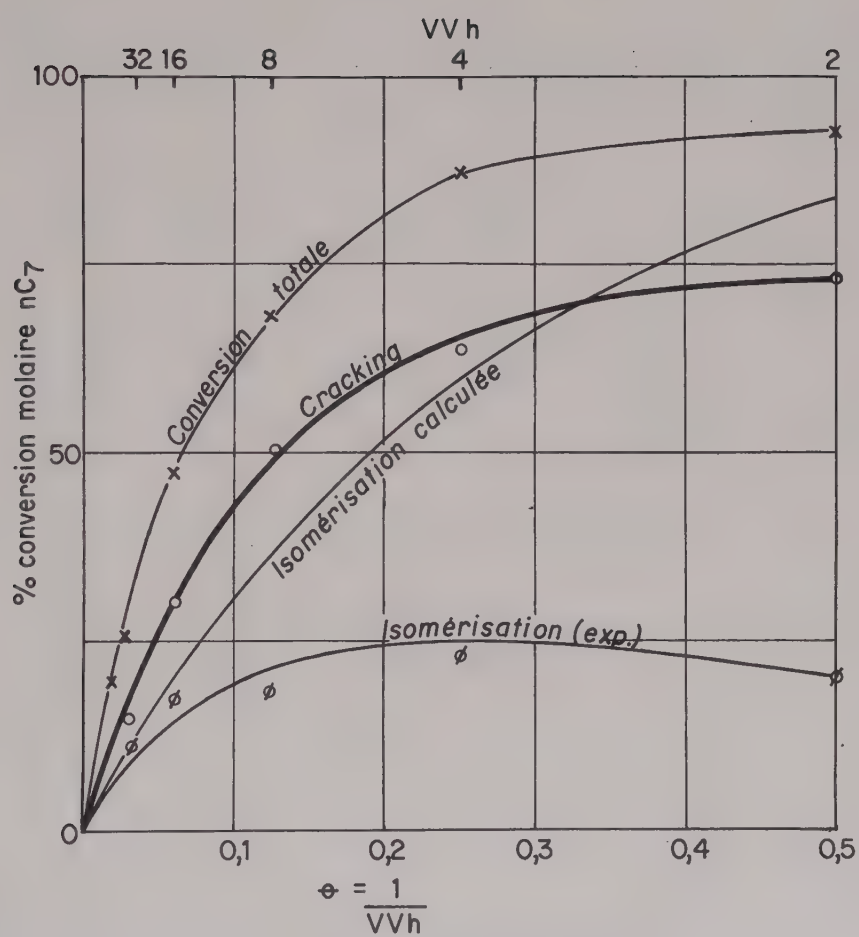


Fig. 10

Influence du temps de contact sur la conversion du nC_7

On donne aussi, dans la figure 11, la courbe de distribution des isomères du n-heptane en fonction de la V.V.H.

- INFLUENCE DE LA PRESSION TOTALE

Pour étudier son effet, on a fait varier la pression de l'hydrogène introduit dans le système réactionnel. On a donc, à un débit molaire du réactif constant, augmenté la pression partielle d'hydrogène et aussi la pression partielle de la charge.

Le catalyseur utilisé pour cette étude a été le suivant :

Mordénite (25 à échange avec NH_4^+)	: 60 %
Alumine	: 40 %
Platine	: 0,12 %

Les conditions de travail ont été les suivantes :

T	: 500°C
V.V.H.	: 2 h ⁻¹
H ₂ /HC	: 5,8 molaire

Les résultats des essais sont présentés dans le tableau XV et le graphique 12.

On note que, au fur et à mesure que l'on augmente la pression d'hydrogène, il en résulte une légère augmentation de la conversion totale, une diminution nette du cracking, une augmentation de l'isomérisation qui, à haute pression, l'emporte sur le cracking.

- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Les résultats sont résumés dans le tableau 16 et la figure 13. Le catalyseur utilisé est le même que celui avec lequel a été faite l'étude de l'influence de la

pression et les conditions de travail ont été les suivantes :

Pression : 20 bars

V.V.H. : 16 h^{-1} (pour se placer près des conditions de cinétique initiale)

H_2/HC : 3,0 molaire

On constate que la conversion totale du n-heptane augmente linéairement avec la température réactionnelle.

Le craquage augmente, lui, de façon exponentielle, tandis que l'isomérisation plus importante à basse température que le craquage est supplantée par celui-ci à haute température.

- EFFET DES POISONS

Puisque nous sommes en présence d'un catalyseur comportant plusieurs fonctions, l'une métallique (platine) et l'autre acide, il nous est paru intéressant d'étudier les effets respectifs d'agents d'inhibition sélective. Pour la fonction métallique, nous avons utilisé un composé sulfuré organique : le disulfure de diméthyle; pour la fonction de type acide, nous avons utilisé la butylamine. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau XVII.

On voit que la présence de composés sulfurés, même en faible quantité, fait baisser la conversion de moitié en inhibant totalement l'isomérisation.

L'adjonction de butylamine affecte moins la conversion totale que ne le faisait le composé sulfuré. On constate une légère augmentation de l'isomérisation et une diminution très nette du craquage.

En combinant les effets sélectifs de la pression et de l'ammoniac (la butylamine se transforme spontanément en ammoniac), on voit qu'il est possible d'inhiber quasi totalement le craquage, mais, ceci, pour des faibles taux de conversion.

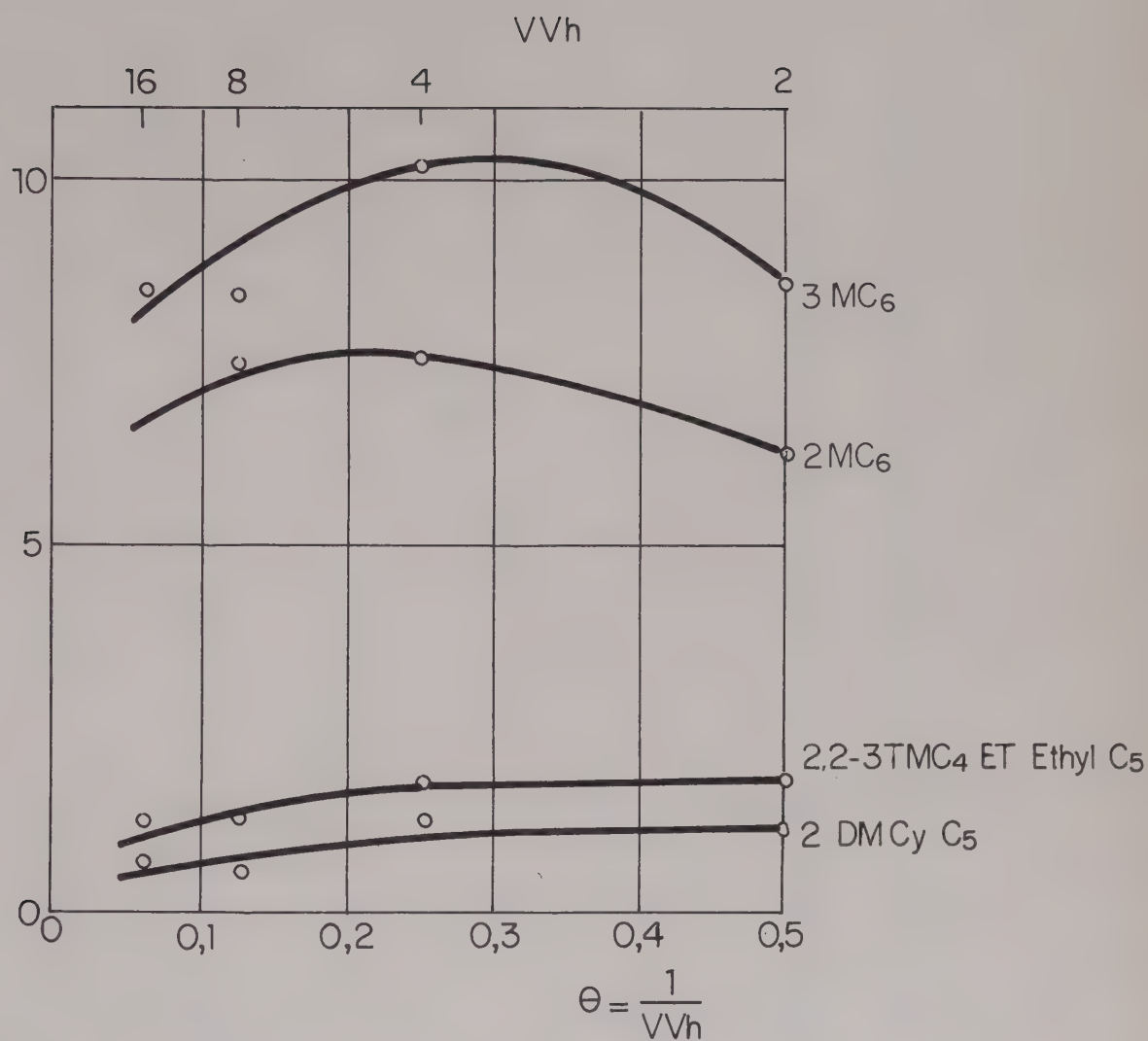


Fig. 11 . COURBE DE DISTRIBUTION DES ISOMERES DE nC_7 EN FONCTION DE LA VVh .

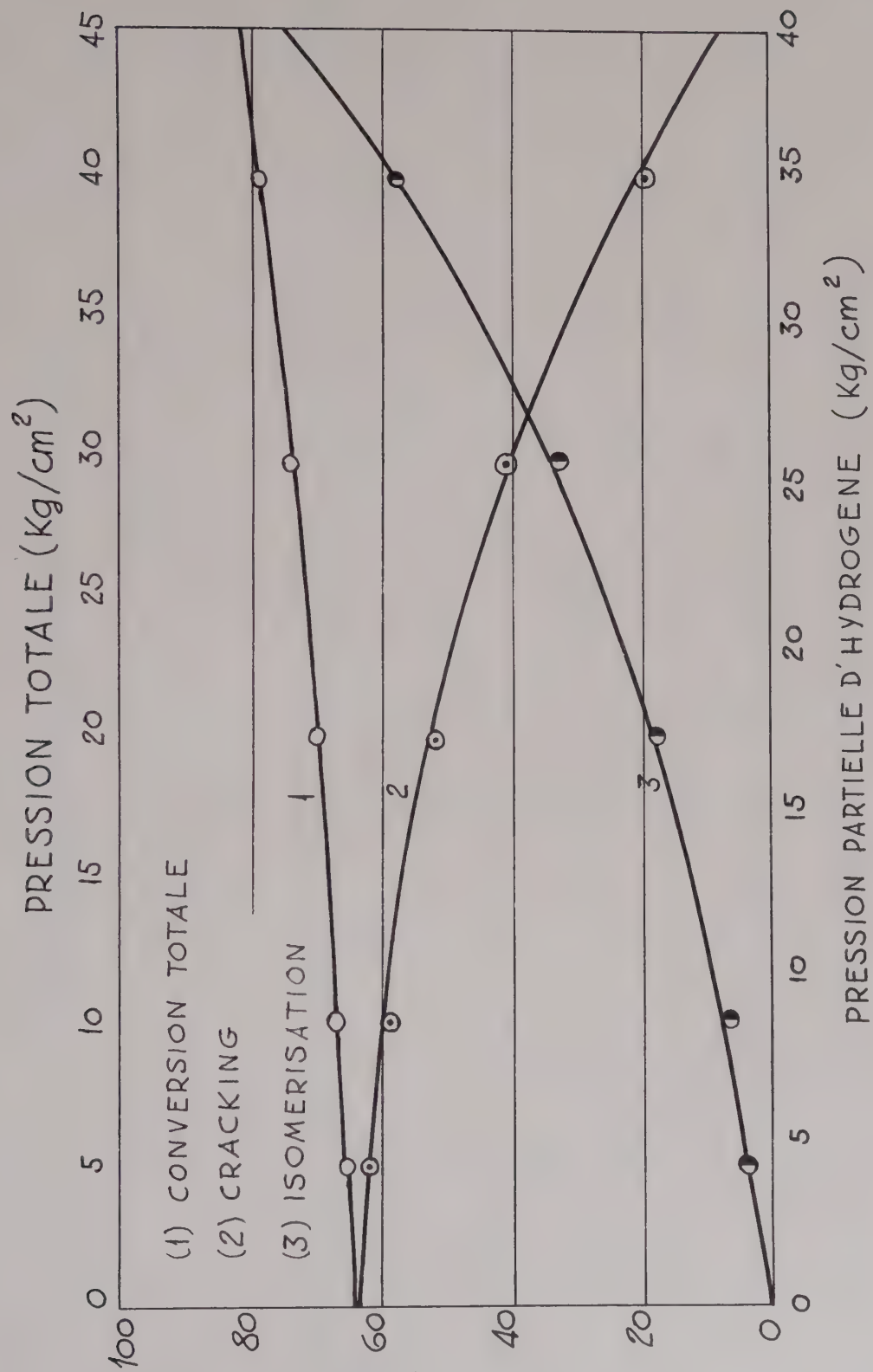


Fig. 12 INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LES ACTIVITES DU nC7

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA CONVERSION DU nC_7

T : 500°C V.V.H. : 2 h⁻¹

Débit hydrogène moles	Débit charge moles	Pression totale bars	Pression partielle d' H_2 , bars	% molaire nC_7 converti	% molaire nC_7 isomérisé	% molaire nC_7 craqué
2,5	0,432	5	4,28	65	3,5	61,5
2,5	0,432	10	8,52	67,4	6,9	58,5
2,5	0,432	20	17,20	70,0	17,9	52,3
2,5	0,432	30	25,6	74,0	33,0	41,0
2,5	0,432	40	34,3	78,0	58,2	19,4

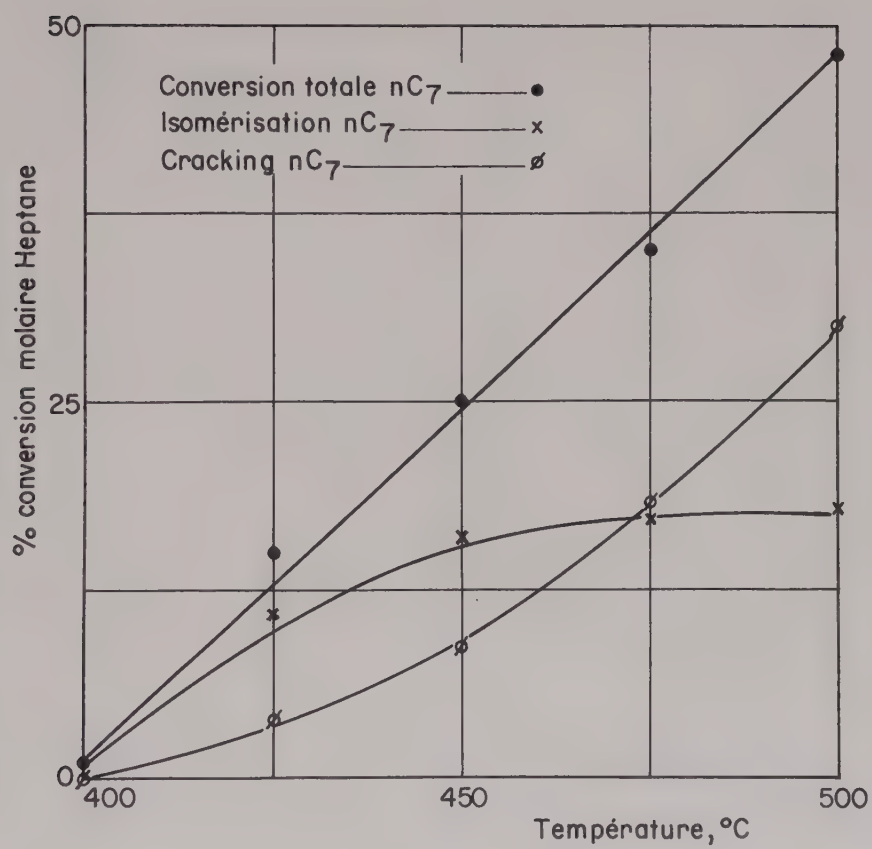


Fig. 13.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CONVERSION
DU nC₇

T A B L E A U XVI

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Conditions opératoires :

P. Total : 20 bars

VVH : 16 h⁻¹ $\frac{H_2}{HC}$: 3,0 molaire

Temp. °C	$10^3/T^{\circ}K$	n HEPTANE						TOLUENE	
		% molaire converti (X)	Log (X.100)	% molaire isomérisé(Xiso)	Log (X iso 100)	% molaire craqué (Xcrack)	Log (Xcrack100)	% molaire converti	% molaire converti
425	1,433	15	1,176	11,0	1,041	4,0	0,602	-	-
450	1,388	25	1,398	16,0	1,204	9,0	0,954	-	-
475	1,337	35	1,544	17,0	1,230	18,0	1,255	-	-
500	1,294	48	1,6812	18,0	1,255	29,6	1,471	-	-

T A B L E A U XVII

EFFETS DES POISONS SUR LE n HEPTANE

I - Effet de l'Ammoniac (Buthyl Amine)
T : 500°C VVH : 2 h⁻¹

Pression bars	% Poids NH ₃ dans la charge	Fraction molaire NH ₃ dans la charge	% molaire nC ₇ converti	% molaire nC ₇ isomérisé	% molaire nC ₇ craqué	Sélectivité	
						% Isomérisa- tion	% cracking
20	-	-	70	17,9	52,3	25	75
20	0,12	0,0064	60	22,3	34,7	42	58
20	0,24	0,0128	47	24	23	51	49
40	-	-	78	58,2	19,4	75	25
40	0,24	0,0128	27	25	2	93	7

II - Effet du H₂S (Diméthyl disulfuré)

T : 500°C VVH : 2 h⁻¹

Pression bars	% Poids H ₂ S dans la charge	Fraction molaire H ₂ S dans la charge	% molaire nC ₇ converti	% molaire nC ₇ isomérisé	% molaire nC ₇ craqué	Sélectivité	
						% Isomérisa- tion	% cracking
20	-	-	70	17,9	52,3	25	75
20	0,70	0,0010	36,4	-	36,4	-	100

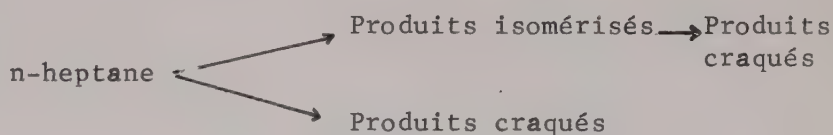
III-B - INTERPRETATION DES RESULTATS

DETERMINATION DU SCHEMA REACTIONNEL

On a pu voir, dans la figure 10, que le n-heptane réagit même aux faibles conversions pour donner, à la fois, des produits craqués et isomérisés. On a pu constater, également, que la quantité d'isomères formés passe par un maximum en fonction de l'inverse de la V.V.H.

Pour mieux visualiser encore ces effets, nous avons porté dans une représentation graphique (figure 14) de réactions consécutives, la somme des concentrations molaires des produits isomérisés considérés comme produits intermédiaires en fonction de la conversion du n-heptane.

On y voit que, contrairement à un schéma consécutif normal, la courbe d'apparition des produits isomérisés ne part pas tangentielllement à la droite matérialisant la conversion totale. On peut dire que l'heptane normal subit initialement deux réactions jumelles, l'une de craquage, l'autre d'isomérisation. De plus, l'allure de la courbe indique que, vraisemblablement, l'isomérisation passe par un maximum pour s'annuler à conversion totale. On peut donc raisonnablement proposer le schéma suivant déjà décrit par ailleurs (28)



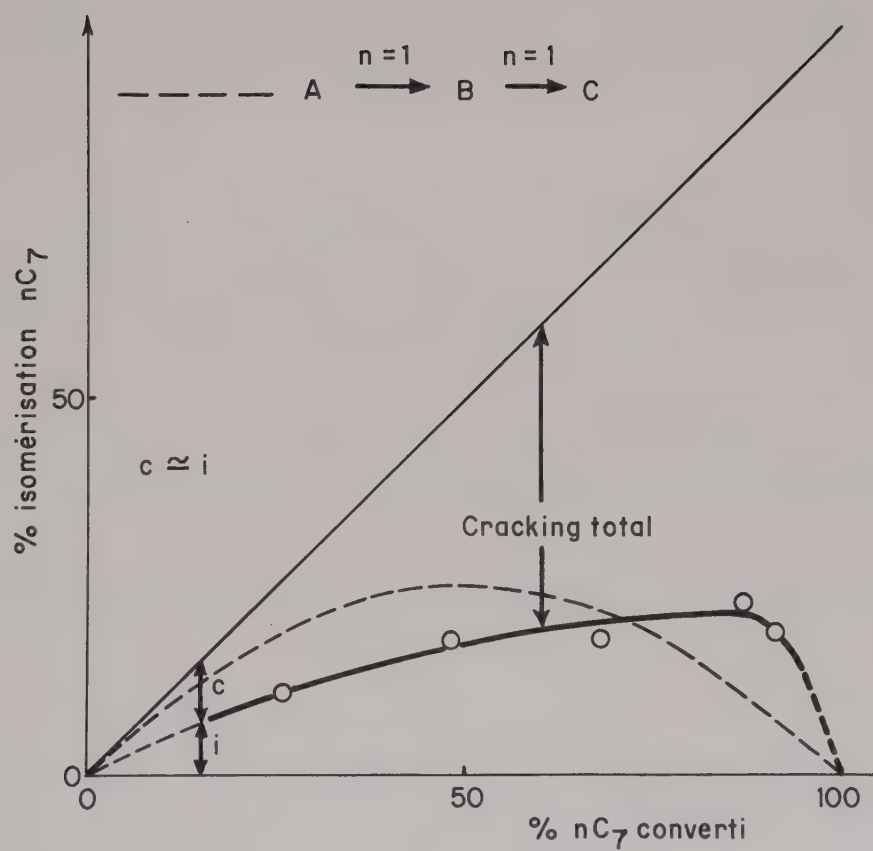


Fig.14.

ISOMERISATION DU nC_7 EN FONCTION DE LA CONVERSION
TOTALE

CHAPITRE IV

ESSAI DE DETERMINATION DE LA CINETIQUE APPARENTE DES REACTIONS COMPOSANTES

IV-A - DETERMINATION DES ORDRES APPARENTS ET DES CONSTANTES APPARENTES DE VITESSE

En premier lieu, nous avons déterminé l'ordre apparent de la disparition du n-heptane. Il apparaît, dans la figure 15, que cet ordre est sensiblement égal à un.

Selon le schéma réactionnel proposé, la vitesse totale de disparition du n-heptane (V_T) pourrait s'exprimer formellement de la manière suivante :

$$V_T = k_T (nC_7)^1 = k_{cp} (nC_7)^n + k_i (nC_7)^m$$

où k_T , k_{cp} et k_i sont respectivement les constantes de vitesses apparentes de la disparition totale du n-heptane, du craquage direct et de l'isomérisation.

On voit, que pour respecter cette relation, il est nécessaire que $n = m = 1$.

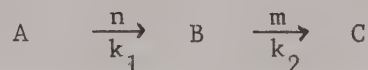
De plus, si l'on examine la partie initiale de la courbe de la figure 14, on constate qu'en première approximation, les produits craqués apparaissent en quantités égales aux produits isomérisés ($c \approx i$), c'est-à-dire que :

$$\frac{c}{i} = \frac{k_{cp}}{k_i} \approx 1$$

d'où l'on déduit que la constante de craquage direct est approximativement égale à celle de l'isomérisation.

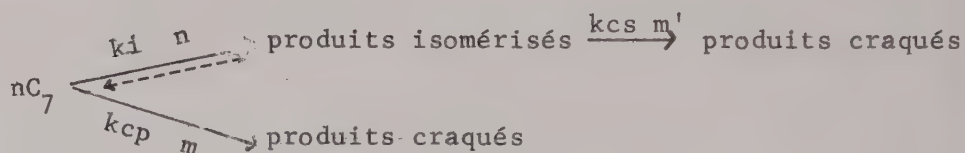
Il reste, maintenant, à examiner la cinétique du craquage secondaire (à partir de produits isomérisés). Pour tenter de la déterminer, nous avons tracé la courbe de conversion du n-heptane que l'on obtiendrait si l'isomérisation se produisait seule et en formant l'hypothèse qu'elle se déroule suivant un mécanisme

indépendant du craquage direct. Nous verrons, plus loin, que cette hypothèse semble être confirmée. Pour cela, nous avons pris le point expérimental de l'isomérisation correspondant à une conversion encore suffisamment faible pour que l'on puisse considérer comme négligeable le craquage secondaire. A partir de ce point, et sachant que la réaction est d'ordre un, nous avons pu en calculer la constante apparente de vitesse et, de là, la courbe de conversion matérialisée dans la figure 10. En portant, dans un diagramme de réactions consécutives, les points expérimentaux de l'isomérisation en fonction des valeurs de cette conversion, on obtient les points présentés sur la figure 16. Ceux-ci, comme on le voit, s'alignent assez correctement sur la courbe théorique représentant un schéma de réactions consécutives :



dont les ordres n et m sont égaux à un et les constantes de vitesses, k_1 et k_2 , dans le rapport k_1/k_2 égal à $1/2$.

En conclusion, on peut considérer la cinétique formelle approximative de la transformation du n -heptane se résumant de la manière suivante :



où $n = m = m' = 1$

et $k_i = k_{cp} = \frac{1}{2} k_{cs}$

Cette cinétique est cohérente avec les données de la littérature concernant le schéma réactionnel, les ordres de réactions énoncés plus haut, le fait que le craquage des isoparaffines est plus rapide que celui des paraffines normales correspondantes.

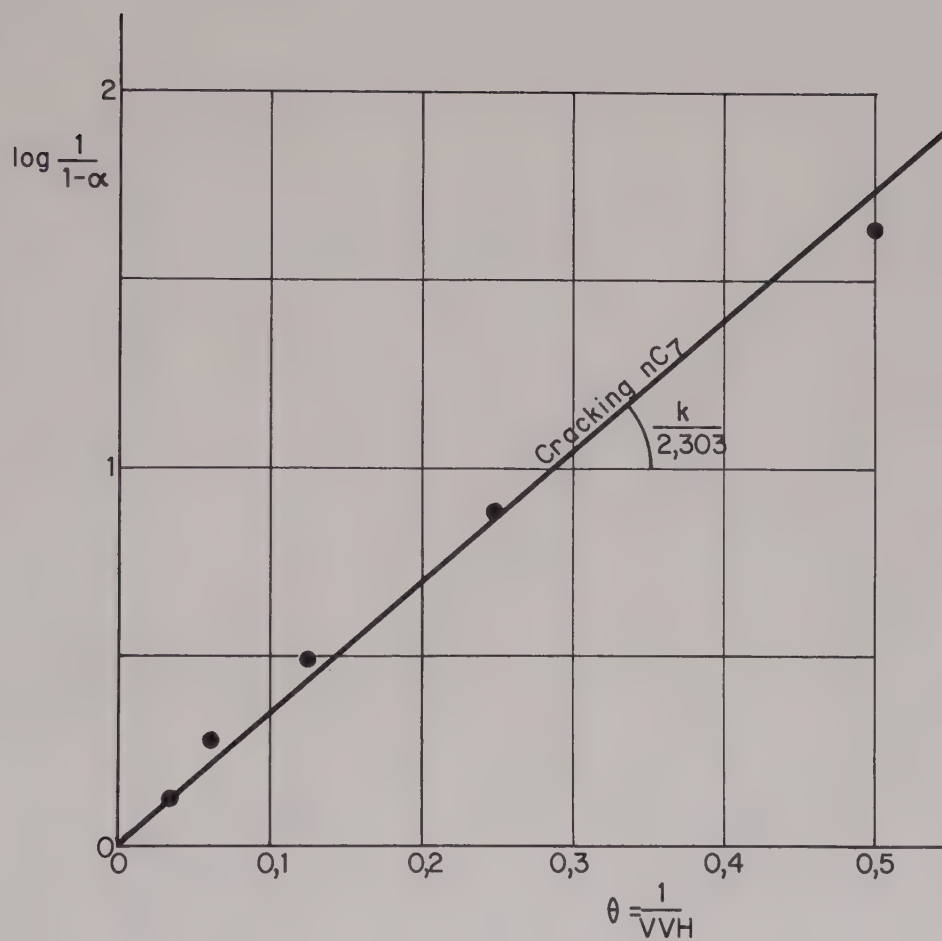


Fig. 15

Ordre apparent de la disparition du nC_7

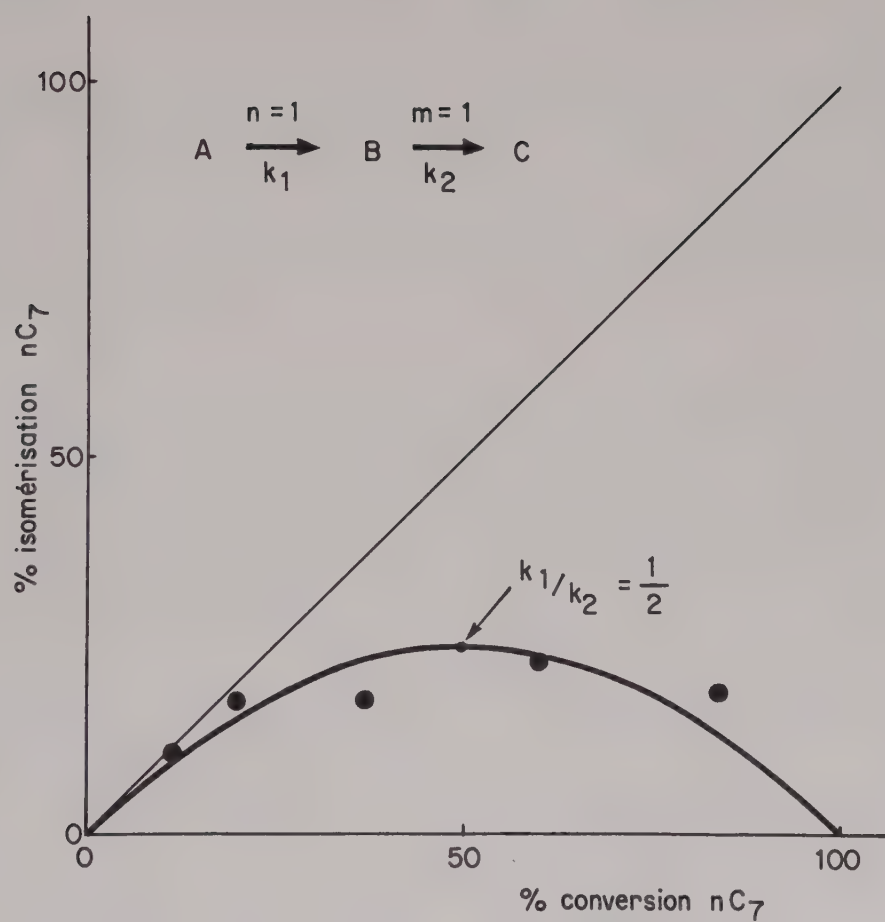


Fig. 16

Diagramme de réaction consécutive

IV-B - INTERPRETATION DE L'EFFET DE LA PRESSION D'HYDROGENE

Les effets observés sont assez surprenants et nous sont difficiles à interpréter. Tout semblerait se passer comme si l'isomérisation se produisait uniquement en présence d'hydrogène, ceci impliquant un mécanisme d'hydro isomérisation dans lequel la fonction métallique du catalyseur est indispensable, le craquage, par contre, ne semble pas être un hydrocraquage, puisque la pression d'hydrogène a une influence négative

On serait tenté d'attribuer cette influence négative au fait qu'il s'agirait d'un mécanisme d'hydrogénolyse sur métal qui, comme on le sait, présente un ordre négatif par rapport à la pression d'hydrogène (29). Cependant, nous avons pu constater que le craquage pouvait, très bien, se produire en absence de toute fonction métallique (voir figure 7).

D'un point de vue pratique, il est intéressant de noter que l'hydrogène peut être utilisé ici comme facteur de sélectivité.

IV-C - DETERMINATION DES ENERGIES D'ACTIVATION APPARENTES

Nous avons d'abord calculé l'énergie d'activation à partir de la variation de la constante de vitesse apparente de la transformation globale de l'heptane normal. Les valeurs obtenues sont résumées dans la figure 17.

On voit que l'on obtient une valeur anormalement faible pour de telles réactions. Ceci peut s'expliquer, entre autres, par le fait que la transformation du n-heptane se fait suivant un schéma complexe. En ce qui concerne les réactions composantes, on a pu voir que le craquage global augmentait de façon exponentielle avec la température, tandis que l'isomérisation passe, vraisemblablement, par un maximum. On doit donc, normalement, en déduire que l'énergie d'activation du craquage observé est plus élevée que celle de l'isomérisation. On ne peut, comme on le voit, déterminer l'énergie d'activation de l'isomérisation, par contre, on a pu calculer l'énergie d'activation du craquage global. Pour cela, comme on connaît l'expression de la vitesse de réaction, on s'est limité au domaine des conversions faibles dans lequel on peut considérer, en première approximation, que la vitesse est proportionnelle à la conversion. Les résultats des calculs sont résumés dans le tableau XVIII et la figure.18.

On voit que l'énergie d'activation de 32 Kcal/mole obtenue est cohérente avec celle que l'on peut trouver dans la littérature. (30)

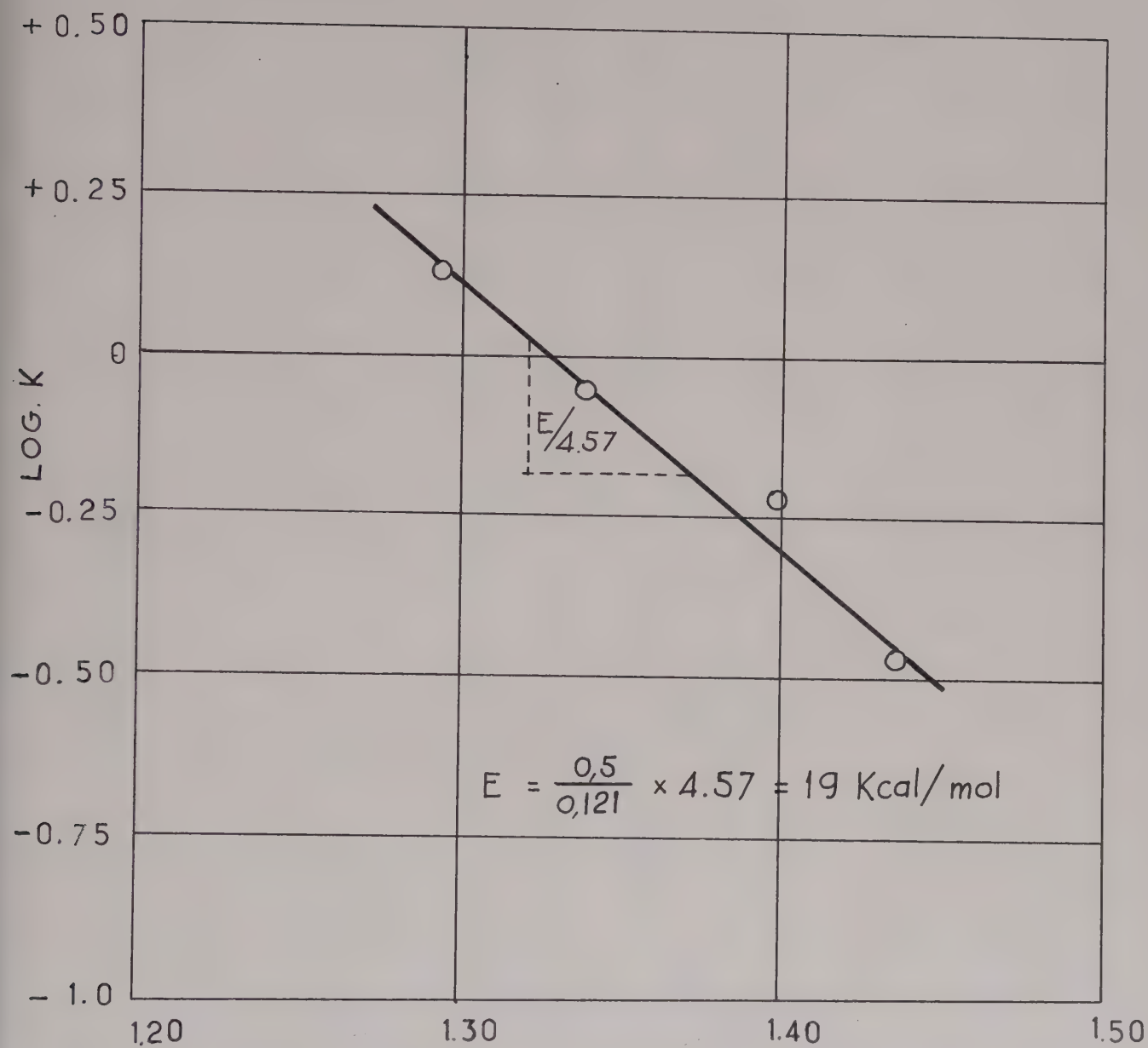


Fig. 17 ENERGIE D'ACTIVATION POUR LA CONVERSION TOTALE DU nC_7

T A B L E A U XVIII

TEMPS °C	$10^3 / T \text{ } ^\circ\text{K}$	α_{c}	$\log 1/1 - \alpha_{\text{c}}$	K	$\log K$
425	1,433	0,15	0,0719	0,331	- 0,4802
450	1,388	0,25	0,1271	0,585	- 0,2328
475	1,337	0,35	0,1875	0,864	- 0,0640
500	1,294	0,48	0,2856	1,315	0,1173

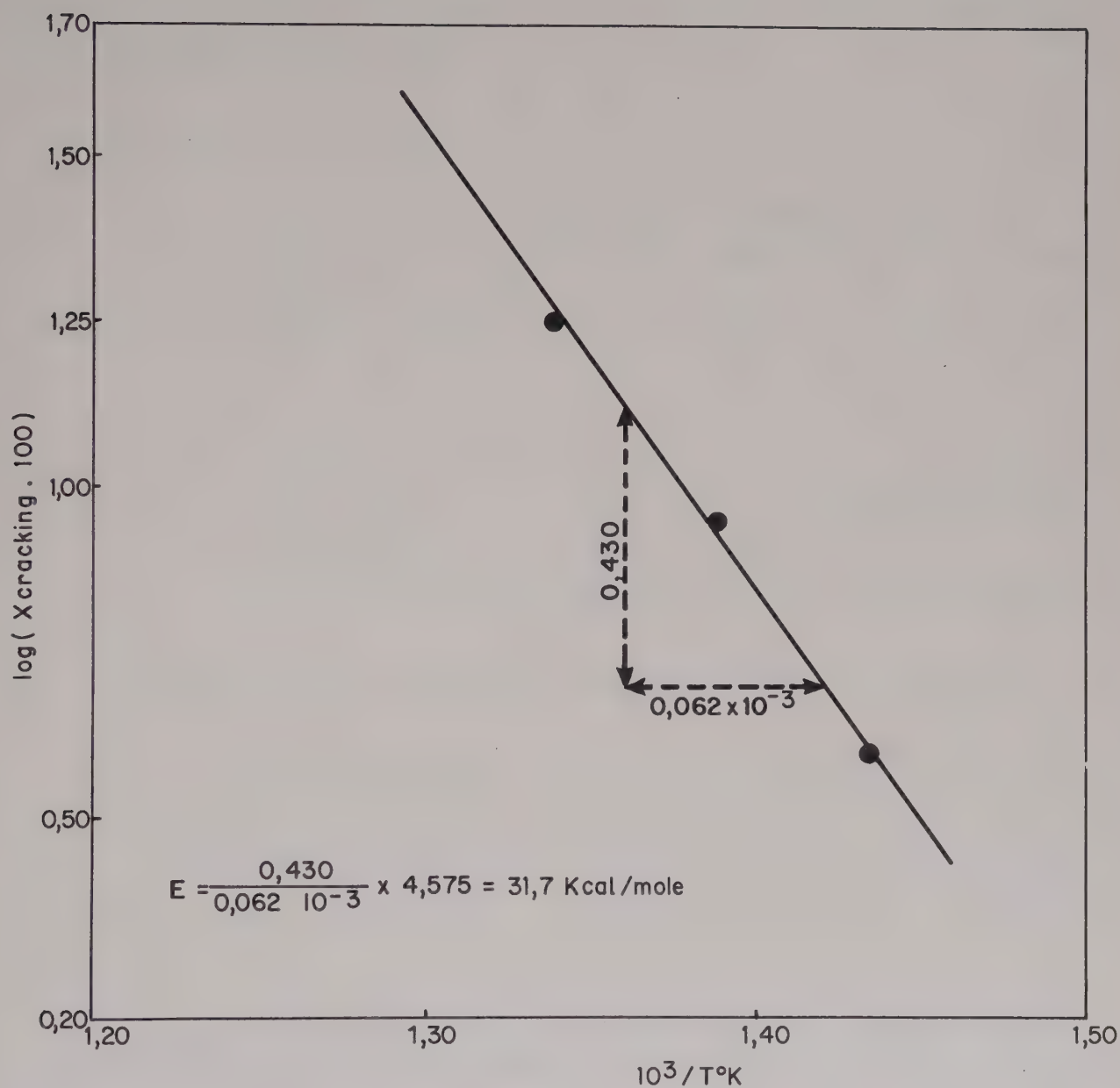


Fig. 18

Energie d'activation pour le cracking du nC_7

IV-D - ROLE RESPECTIF DES DIVERSES FONCTIONS DU CATALYSEUR

Nous allons essayer de déterminer le rôle respectif des fonctions métalliques et de type acide du catalyseur, sur les diverses réactions composant le schéma réactionnel décrit plus haut.

En résumé, on a pu constater que :

- le craquage global était favorisé par les facteurs suivants :
 - augmentation de l'acidité (voir effet du NH_3 et de l'échange de Na^+ par H^+ , figure 3).
 - diminution de la pression d'hydrogène (figure 12).
- la production d'isomères était favorisée par :
 - diminution de l'acidité (voir effet de NH_3 et de l'échange Na^+ par H^+ , figure 3) tout au moins à basse pression d'hydrogène.
 - augmentation de la pression d'hydrogène et qu'elle ne se produisait pas en absence de platine (figure 7).

Tous ces résultats pourraient s'interpréter de la manière suivante :

Une partie, au moins, du craquage et, très vraisemblablement, le craquage direct à partir du n-heptane, doit se produire par un mécanisme entièrement de type acide ne nécessitant aucune fonction métallique. Quant au craquage secondaire, nos résultats ne nous permettent pas de nous prononcer.

L'étape limitative de l'isomérisation doit, comme on le voit, se produire sur le métal. Cependant, on a pu remarquer, dans le tableau 17, que lorsque l'on travaillait à haute pression d'hydrogène (40 bars) la présence d'ammoniac, tout en augmentant la sélectivité pour l'isomérisation, diminuait celle-ci en valeur absolue. En considérant, de plus, le rôle favorable de la pression d'hydrogène, on peut estimer que l'on est, vraisemblablement, en présence d'un mécanisme bifonctionnel d'hydro isomérisation qui présenterait les particularités suivantes :

1° - La présence de métal est essentielle, mais seule une certaine fraction

.../.

de celui-ci participe réellement aux réactions, ceci, vraisemblablement, parce qu'il a été correctement échangé et qu'il occupe une position privilégiée à l'intérieur de la structure cristalline de la zéolite.

- 2 ° - Le catalyseur à base de cette zéolite résiste mieux à l'ammoniac que les silices-alumines classiques. On suggère que l'acidité de ce catalyseur est de nature particulière, propre aux tamis moléculaires (voir annexe sur l'acidité). Le fait que l'isomérisation augmente aux dépens du craquage suggère un effet de balance des fonctions métalliques et acides dont l'optimum reste, cependant, à déterminer.

CONCLUSIONS

Dans le cadre des recherches effectuées pour dégager de nouvelles voies d'accès aux composés aromatiques, nous avons étudié les réactions qui permettent la transformation complète du n-heptane à partir d'un mélange synthétique de composition :

- Toluène : 80 % poids
- heptane normal : 20 % poids

A cet effet a été développé une formule catalytique originale, dont l'élément de base est un tamis moléculaire synthétique proche de la zéolite naturelle : la mordénite.

La composition de ce catalyseur est la suivante :

- | | |
|---|--------|
| - Mordénite (partiellement sous forme acide) | 60 % |
| - Alumine | 40 % |
| - Platine (complexe de Keller $[\text{Pt} (\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$) | 0,12 % |

Les caractéristiques physiques sont :

- Surface spécifique : 165 m²/g
- Volume poreux total : 48 cm³/100 g
- Densité structurale : 2,75
- Densité de grain : 1,18

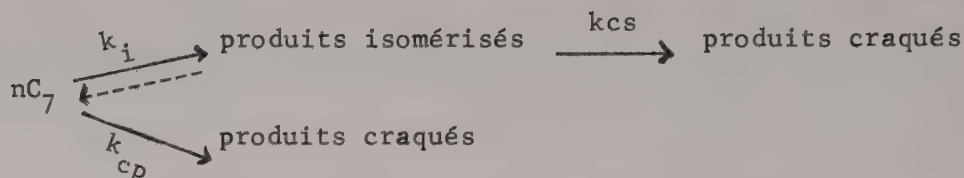
Ce catalyseur permet dans les conditions particulières de réaction suivantes :

$$T = 500^\circ\text{C} \quad P = 20 \text{ bars} \quad \text{V.V.H.} = 2 \text{ h}^{-1} \quad \frac{\text{H}_2}{\text{HC}} = 3,0 \text{ molaire}$$

de transformer à plus de 90 % de n-heptane sans toucher aux molécules aromatiques.

Le n-heptane se transforme par isomérisation et craquage. Il n' a pas été trouvé de preuves certaines d'une possible cyclisation du n-heptane.

Une étude cinétique nous a permis de proposer sur le schéma réactionnel suivant :



k_{cp} , k_i , k_{cs} représentant les constantes de vitesses des réactions de craquage direct, d'isomérisation et de craquage secondaire.

Dans ce schéma:

- L'ordre apparent de la disparition du n-heptane est égal à un, et la vitesse totale de cette disparition s'exprime formellement :

$$V_T = k_T (\text{nC}_7)^1 = k_{cp} (\text{nC}_7)^1 + k_i (\text{nC}_7)^1$$

V_T est la constante de vitesse apparente de la disparition totale du n-heptane.

- Le rapport des constantes de vitesse, k_i/k_{cs} est égal à 1/2.
- Tous les résultats obtenus peuvent s'interpréter de la manière suivante :
 - Une partie du craquage, vraisemblablement le craquage direct, se produit par un mécanisme entièrement de type acide.
 - L'étape limitative de l'isomérisation se produit sur le métal.
 - Les effets observés de la pression d'hydrogène sont assez surprenants et difficiles à interpréter et, d'un point de vue pratique, il est intéressant de noter que l'hydrogène peut être utilisé ici comme un facteur de sélectivité qui favorise la réaction d'isomérisation aux dépens de la réaction du craquage.
 - L'emploi des poisons sélectifs : soufre et ammoniac permet respectivement d'inhiber totalement la réaction d'isomérisation et de diminuer la réaction de cracking.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) HDA Hydrodéalkylation of pyrolysis gasoline, 33rd Midyear Meeting of Am. Pet. Inst. 1968
- 2) Am. Chem. Soc., Atlantic City Meeting
- 3) Hydr. Proc., février 1967, 46, n° 2
- 4) Brevet U.P. n° 3, 434, 025
- 5) P.B. Weisz, V.J. Frilette,
J. Phys. Chem, 1960, 64, 382
- 6) L.I. Piguzova, A.S. Vitukhina,
Khim. i Teknol. Topliv. i Masel, 1963, 6, 17
- 7) E.G. Boresk, K.V. Topchieva, L.I. Piguzova,
Kin. i Kat, 1964, 5, 903
- 8) E.G. Boresk, K.V. Topchieva, L.I. Piguzova,
Recueil : "les zéolites, leur synthèse, leurs propriétés et leurs utilisation" Nanka, M-L,
1965
- 9) G.M. Schwab, R.Sieb,
Naturforsch, 1963, 18a, 164
- 10) P.E. Pickert, J.A. Rabo, E. Dempsey, V. Schoemaker,
Proc. Int. Congr. Catalys, 3 rd Amsterdam, 1964, 1, 714-728
- 11) A.I. Afanas'ev, A.Z. Dorogochinskii, E.G. Vol'pova,
Naftepererabotka i Neftekhim, 1966, 1, 39-41
- 12) U.R.S.S. 172.278 (C.A. 63, (6) : 16146 d)
- 13) U.R.S.S. 3.301.917 (1967) (C.A. 66, (16) : 67697 p)
- 14) Brit. 1.051.890 (1966) (C.A. 66, (16) : 67686 j)

- 15) A.M. Okrozhnov, R.I. Izmailov, R.A. Virebyants,
Neftekhin, 1966, 6, 710-714

- 16) U.S. 328.7282 (1966) (C.A. 66, (12) : 48059r)

- 17) J. Turkevitch, F. Nozaki, D. Stamires,
Proc. Int. Congr. Catalys, 3rd Amsterdam, 1964, 1, 586-602

- 18) C.J. Norton, Chem. and Ind., 1962, 6, 258

- 19) C.J. Norton,
Ind. Eng. Prod. Develop, 1964, 3, 230-236

- 20) Kh. M. Minachev, V.I. Garanin, Ya. I. Isakov,
Ups. Khim, 1966, n° 12, 2151-77

- 21) Kh. M. Minachev, Ya.I. Isakov, V.I. Garanin,
Nefte Khim, 1966, 6, 47

- 22) P.B. Venuto, L.A. Hamilton, J.J. Wise,
J. Catalysis, 1966, 4, 81-98

- 23) A.B. Keough, L.B. Sand,
J. Am. Chem. Soc, 1961, 83, 35-36

- 24) J.F. Frilette, M.K. Rubin;
J. Catalysis, 1965, 4, 310-311

- 25) H.A. Benessi
J. Catalysis, 1967, 8, 368-374

- 26) A. Voorhies, Brevet U.S.A. 3, 480, 539, nov. 1969

- 27) R. Beecher, A. Voorhies,
Ind. Eng. Chem. Prod. Develop, 1969, 8, (4), 366

- 28) W.P. Hettinger, C.D. Keith, J.L. Gring, J.W. Teter,
Ind. Eng. Chem, 1955, 712

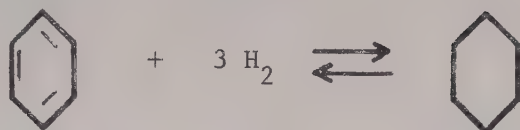
29) J.H. Sinfelt,
Catalysis Reviews, 1970, 3, 175

30) H.H. Voge,
Catalysis, 1958, (5) n°6, 493

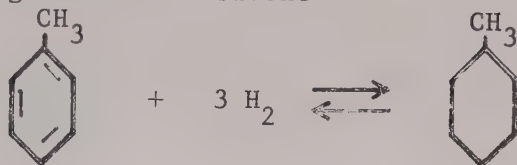
ANNEXE 1

EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES

A) Hydrogénation du benzène



B) Hydrogénation du toluène



C) Deshydrocyclisation du n-heptane



D) Isomérisation du n-heptane

A.B.

Pour caractériser du point de vue thermodynamique les réactions d'hydrogénation du benzène en cyclohexane et toluène en méthylcyclohexane nous avons utilisé les fonctions thermodynamiques suivantes :

ΔG_r °T (Kcal/mol) : Energie libre de la réaction,

calculée selon la relation :

$$\Delta G_r^{\circ T} : \Delta G_f^{\circ P} - \Delta G_f^{\circ R}$$

où $\Delta G_f^{\circ P}$: Energie libre de formation de produits

$\Delta G_f^{\circ R}$: Energie libre de formation de réactifs

Les valeurs $\Delta G_f^{\circ P}$ et $\Delta G_f^{\circ R}$ sont celles de Rossini (1)

$$\Delta G_r^{\circ T} = - RT \ln K_p$$

où $K_p (T^{-1})$ = Constante d'équilibre calculée pour diverses températures

$$\log K_p = \frac{-\Delta G_r^{\circ T}}{RT \times 2,303}$$

$$K_p = \text{Antilog } K_p$$

Les taux de conversion à l'équilibre pour ces réactions ont été calculés à l'aide de valeurs trouvées pour la constante d'équilibre, à diverses températures, selon la relation :

$$X_e = \frac{K_p (p_{H_2})^3}{1 + K_p (p_{H_2})^3}$$

Les résultats thermodynamiques graphiques sont présentés dans les figures A-1 et A-2

C. - Pour le système n-heptane-toluène-hydrogène la distribution d'équilibre est donné dans le graphique A-3, d'après Ciapetta et al. (2)

D - Pour le système heptane-iso-heptanes, la distribution d'équilibre, d'après Egoff et al. (3) est donnée dans la figure A-4.

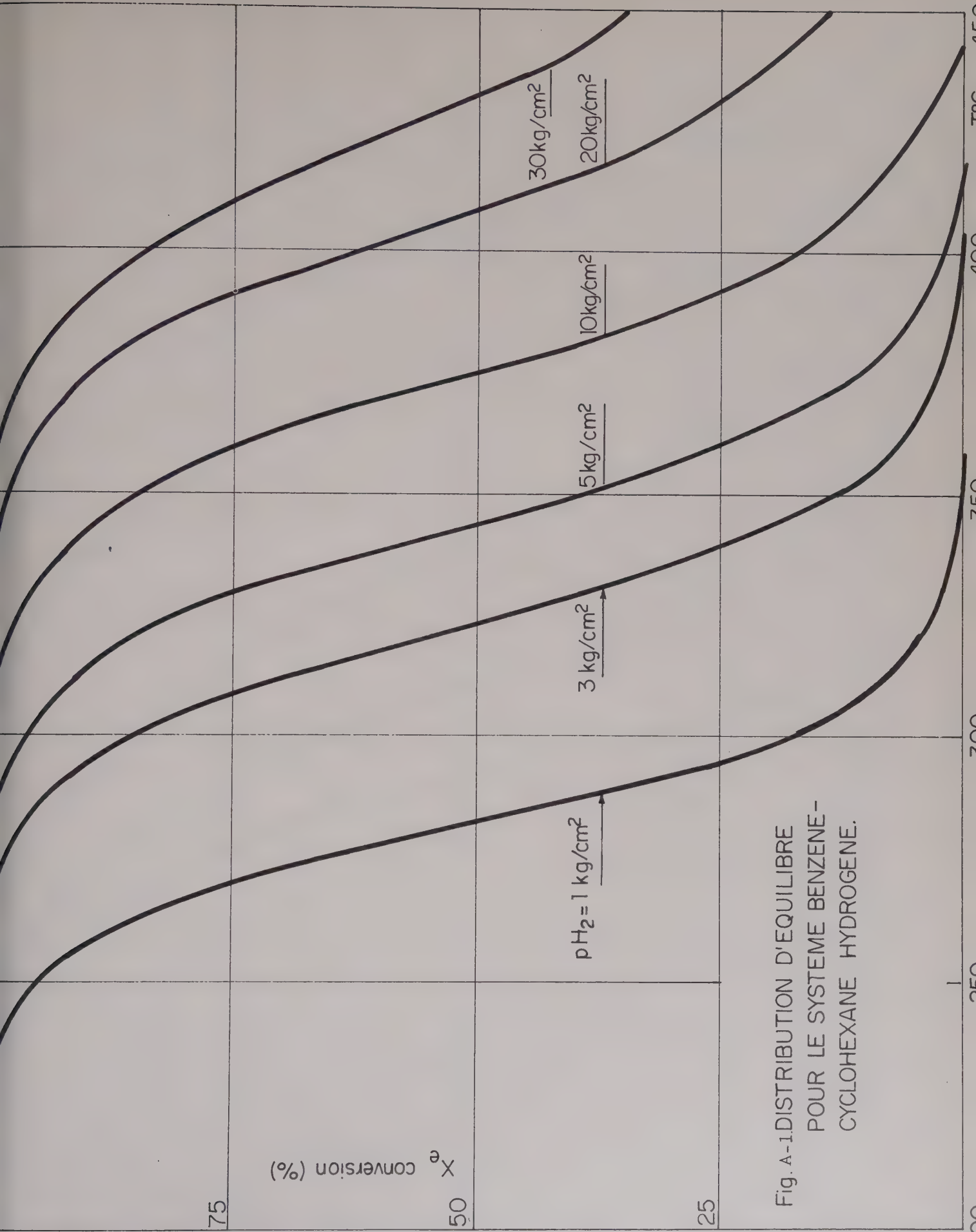
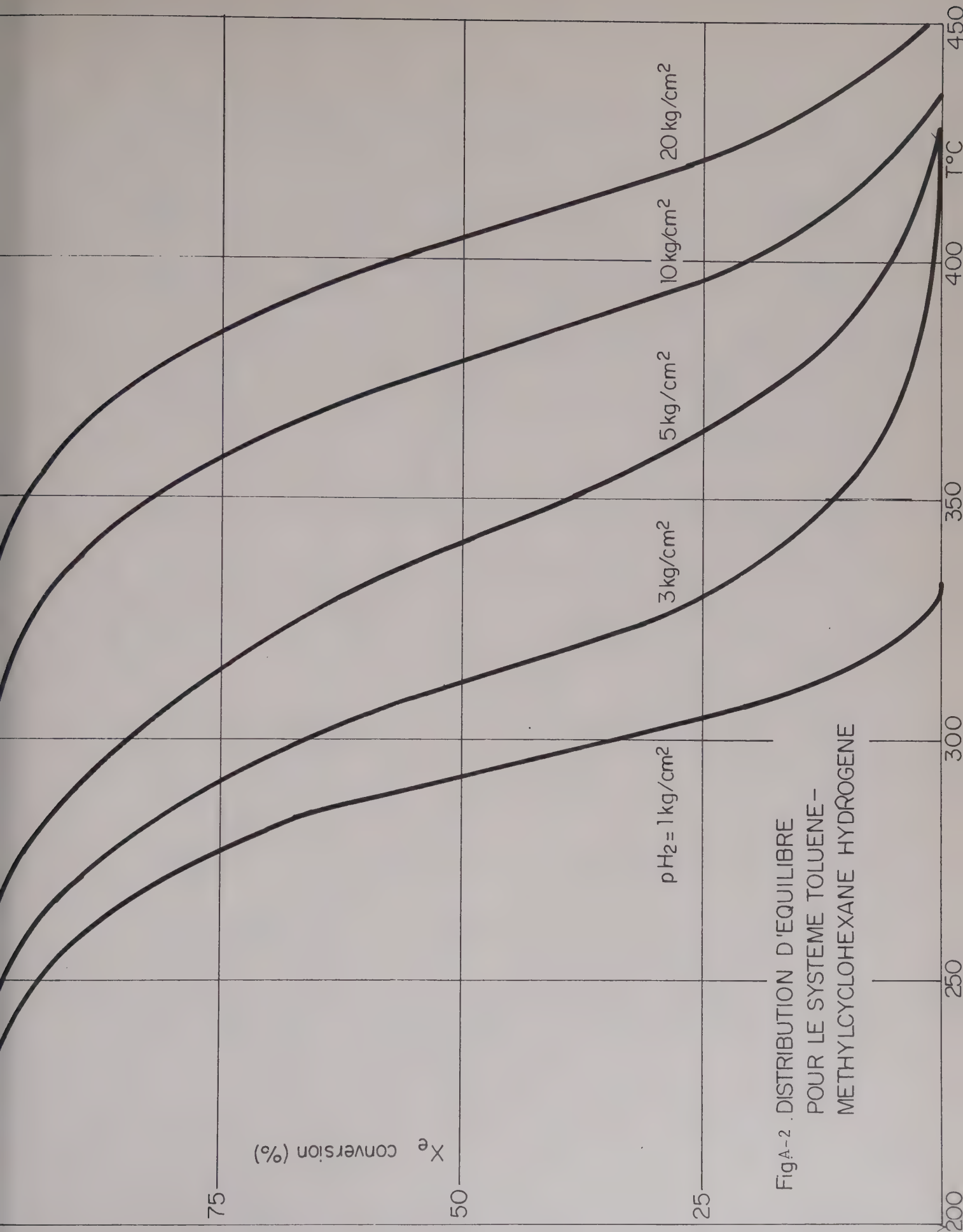


Fig. A-1 DISTRIBUTION D'EQUILIBRE
POUR LE SYSTEME BENZENE -
CYCLOHEXANE HYDROGENE.



FigA-2 . DISTRIBUTION D'EQUILIBRE
POUR LE SYSTEME TOLUENE -
METHYLCYCLOHEXANE HYDROGENE

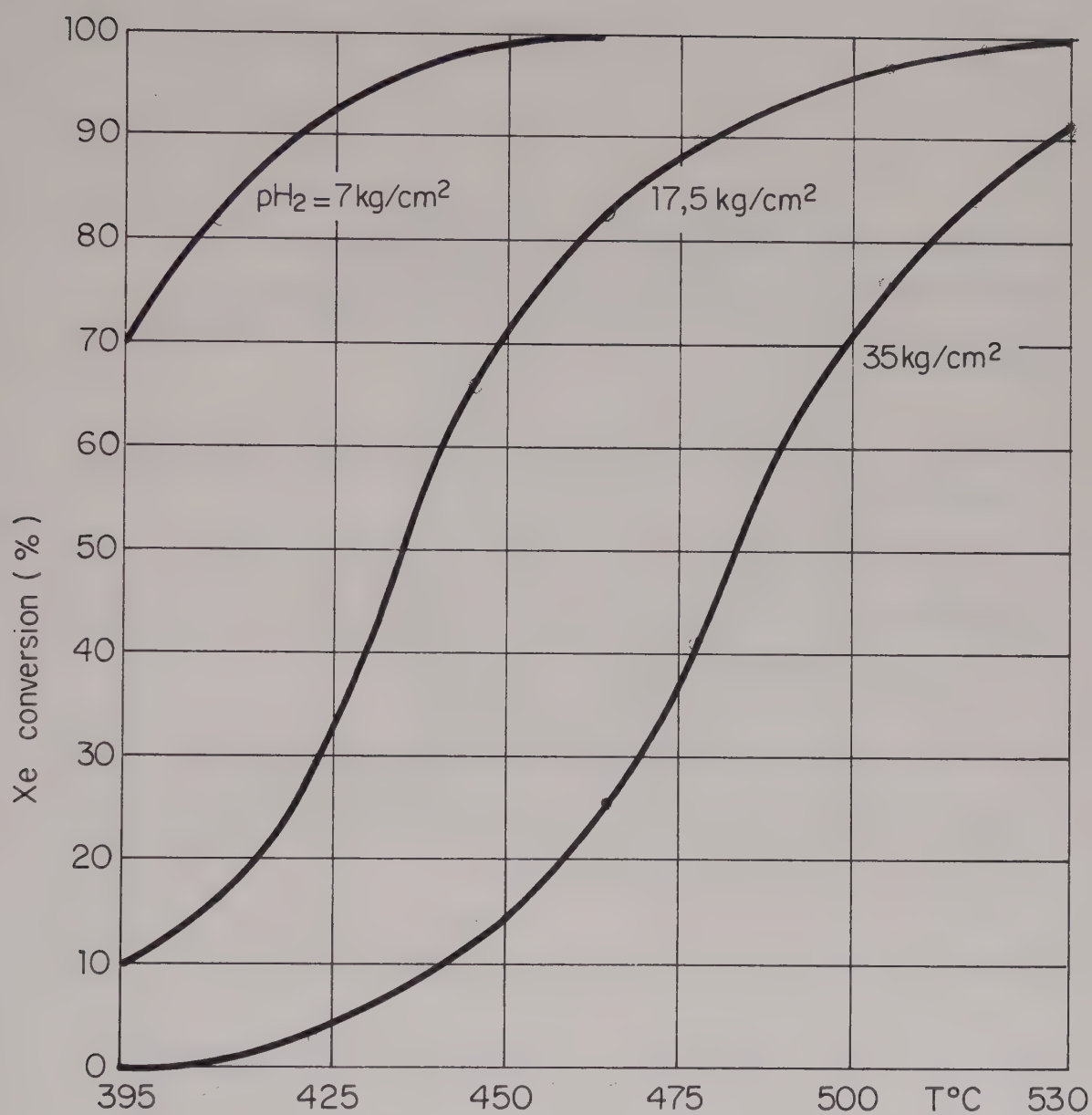


Fig. A-3. DISTRIBUTION D'EQUILIBRE POUR LE SYSTEME n HEPTANE-TOLUENE HYDROGENE

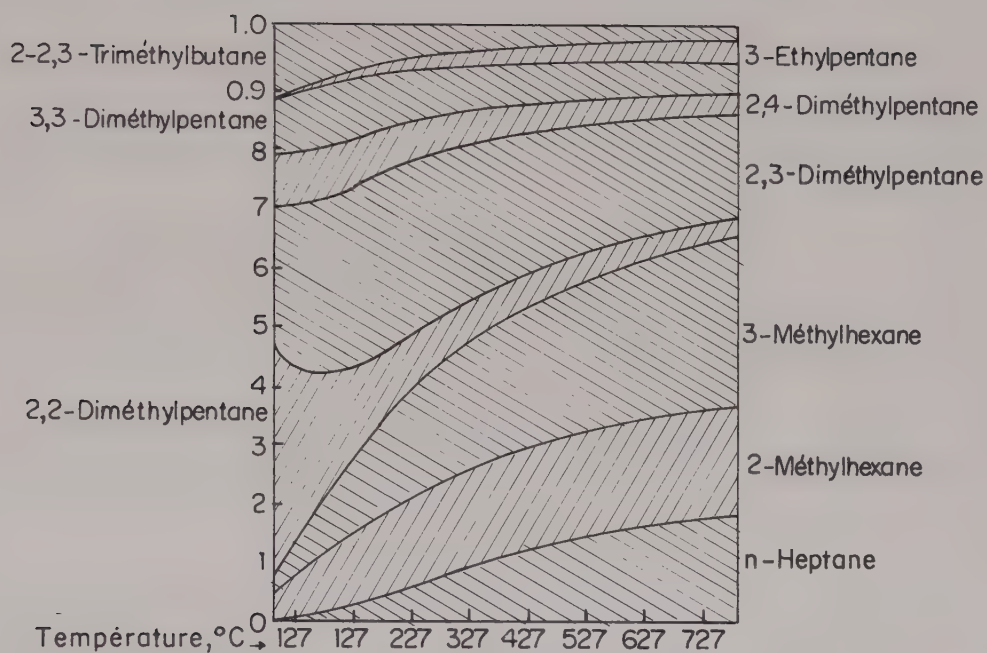


Fig.A-4. DISTRIBUTION D'EQUILIBRE POUR LE SYSTEME
nC₇ - ISOMERES nC₇

ANNEXE II

PREPARATION DE CATALYSEURS A BASE DE TAMIS

Le catalyseur type tamis moléculaire que nous avons préparé est constitué :

- d'une zéolite échangée ou non
- d'une matrice dans laquelle le tamis est dispersé
- d'un métal précieux.

Les différentes étapes de préparation du catalyseur, dont certaines seront développées plus en détail, sont les suivantes :

- 1°) échange cationique à partir de la forme sodium de la zéolite
- 2°) incorporation du métal précieux par un nouvel échange cationique
- 3°) incorporation de la zéolite ainsi traitée dans la matrice
- 4°) mise en forme
- 5°) activation

1°) ECHANGE CATIONIQUE

On emploie deux techniques d'échange selon que le tamis se présente sous forme d'extrudés ou en poudre. Dans le premier cas, on utilise la technique de percolation qui consiste à faire passer la solution contenant le cation à échanger à travers une colonne contenant les extrudés. Le taux d'échange est suivi en analysant la teneur en sodium dans la solution sortant de la colonne.

Dans le cas, plus fréquent, où la zéolite est en poudre, celle-ci est mise en suspension dans un volume suffisant d'une solution contenant généralement un large excès du cation à échanger (en pratique 50 g de tamis par litre de solution).

./...

On laisse la poudre du tamis en contact avec la solution, en agitant doucement pendant un temps égal à 12 heures. Après filtration et lavage à l'eau distillée, le taux d'échange est déterminé par dosage du sodium présent dans la solution recueillie. La méthode utilisée est celle de l'absorption atomique.

Deux paramètres d'action sont utilisés pour modifier le taux d'échange cationique

- le temps de contact de la zéolite avec la solution
- le rapport entre la quantité de cation à échanger présent dans la solution et la quantité de sodium présent dans le tamis.

CINETIQUE D'ECHANGE

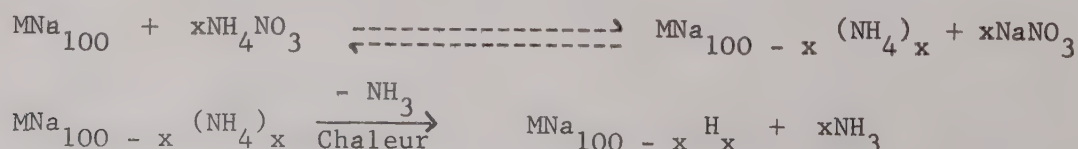
Nous avons trouvé que pour le tamis Y et la mordénite, le maximum d'échange est rapidement atteint : après environ six heures d'agitation dans le cas où le cation à échanger et le sodium sont en proportion stoechiométrique. Ce maximum est atteint plus rapidement encore pour des rapports $\left(\frac{\text{Cation}}{\text{Sodium}}\right)$ plus élevés. Mais ce maximum n'est pas quantitatif. On peut le modifier en utilisant des solutions de concentration variable en cation à échanger. On obtient aussi une courbe d'échange expérimentale qui nous permet, par la suite, un taux d'échange désiré.

Dans le cas des cations NH_4^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , il n'est pas possible d'échanger quantitativement le sodium contenu dans la zéolite, l'échange réel étant toujours très fortement inférieur à l'échange théorique.

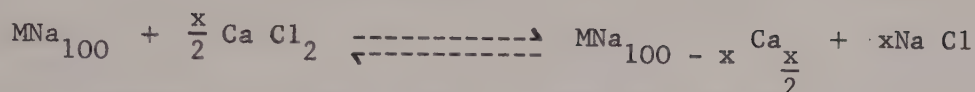
EQUILIBRE D'ECHANGE

Dans la figure A-5, nous avons porté pour une série d'échantillons de mordénite, le taux d'échange que l'on obtient avec des concentrations croissantes du ion NH_4^+ . Pour le tamis Y, ont été faites aussi les déterminations d'échange (4)

Pour l'échange $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+$ on peut réaliser les réactions suivantes :



Pour l'échange $\text{Na}^+ \text{ Ca}^+$, nous aurons :



En principe le taux d'échange maximal du tamis moléculaire correspond au nombre total de cations qu'il contient. Cela est vrai pour les cations monovalents. Mais pour les cations polyvalents, la capacité totale d'échange dépendra également de la structure particulière du tamis et de la dimension du cation, de sa déformabilité et aussi de la possibilité de distorsion du réseau cristallin. Ainsi, dans le cas de tamis Y, l'échange par le cation Ca^{++} ne dépasse pas 55 % (4) et pour les tamis Z, l'échange par les cations polyvalents (Ba^{++} et Ca^{++}) ne se poursuit que jusqu'à 40 % avec Ba^{++} et 18 % avec Ca^{++} (5). Ceci traduit l'influence de la dimension et de la déformabilité du cation, étant donné que les valeurs du rayon ionique du baryum et du calcium sont 1,35 Å et 0,99 Å respectivement.

Le rapport : $\frac{\text{Equivalent } \text{NH}_4^+ \text{ (en solution)}}{\text{Equivalent } \text{Na}^+ \text{ (dans le solide)}}$ représente la possibilité d'échange et l'échange réel est représenté par le rapport :

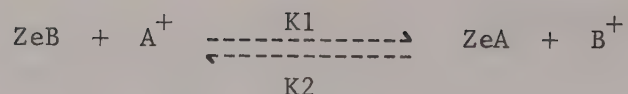
$$\% \text{ Na échange} = 100 \left(1 - \frac{\text{Na restant}}{\text{Na initial}} \right) \text{ solide}$$

Nous sommes arrivés à un échange réel un peu inférieur à l'échange théoriquement possible : le pourcentage maximal atteint est égal 90 % de la quantité totale de sodium de la mordenite. Il est possible d'échanger complètement le sodium si on renouvelle constamment la solution en contact avec le tamis solide. Nous sommes arrivés à le faire et dans la littérature, Benessi (6) indique des échanges $\text{Na}^+ \text{ NH}_4^+$ qui atteignent 99,5 % avec la mordenite.

La courbe de la figure A-5 montre que l'échange cationique de la mordenite est limité par un équilibre comme c'est le cas pour les argiles (7) et elle illustre une isotherme d'adsorption. On peut donc, considérer que l'équilibre d'échange cationique correspond formellement à un mécanisme d'adsorption de type Laugmuir Hirschelwood.

On peut écrire l'équilibre d'échange de la mordenite et celui d'une zéolite quelconque, en général :

./...



où B^+ et A^+ sont les équivalents de deux cations, B et A. On suppose donc que cette réaction est effectivement réversible ou, autrement dit, que les isothermes d'échanges parcourus dans le sens de la substitution du cation B par le cation A sont parfaitement superposables aux isothermes parcourus dans le sens de l'échange du cation A par le cation B.

Cette réversibilité a été démontrée de façon concluante par Faucher et Thomas (8) pour l'argile et par Cosyns et Guorisetti pour un tamis Z (5)

La constante d'équilibre K est définie par :

$$K = \frac{(\text{ZeA}) (\text{B}^+)}{(\text{ZeB}) (\text{A}^+)}$$

où ZeA, ZeB, B^+ et A^+ représentent les différentes concentrations à l'équilibre.

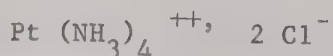
Si l'on définit par Z_A et Z_B les fractions molaires équivalentes à l'équilibre d'A et B sur le tamis, c'est à dire, les taux d'échanges de A et B et par X_A et X_B les fractions molaires équivalentes à l'équilibre de A et B dans la solution, on aura :

$$K = \frac{Z_A (1 - X_A)}{X_A (1 - Z_A)}$$

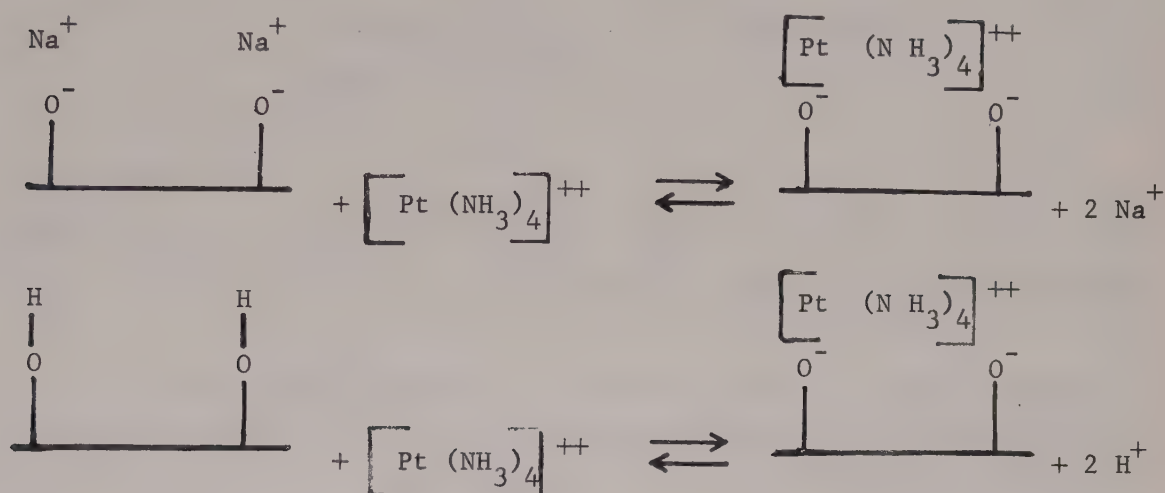
la mesure de Z_A et X_A à l'équilibre, nous permet de calculer la constante d'équilibre expérimentale K

2°) INCORPORATION DU METAL PRECIEUX

La zéolite ayant été partiellement ou totalement échangée avec de l'ammonium, le platine est introduit par échange cationique en utilisant le sel de Keller



On peut schématiser l'échange de la manière suivante :



Le mode opératoire est le suivant : la zéolite échangée à l'ammonium - ou avec l'ion calcium - est mise en suspension dans une solution aqueuse du complexe de Keller contenant la quantité de platine que l'on désire fixer sur le catalyseur. En effet, il a été déterminé expérimentalement que l'échange du platine à partir du complexe de Keller est quantitatif. Les dosages sont effectués sur les eaux mères et sur le tamis imprégné, séché, calciné. Ceci est également vérifié pour le palladium à partir de chlorure de palladium. Les analyses montrent que moins de 6 % du palladium mis en oeuvre reste dans la solution d'imprégnation.

Le tamis, une fois imprégné avec le métal est mis à sécher 12 heures à 120°C

3°) INCORPORATION DE LA ZEOLITE DANS LA MATRICE

Deux types de matrice ont été utilisés :

a) matrice alumine - L'alumine utilisée est une alumine du support de catalyseur de reformage catalytique dont les caractéristiques sont données ci-dessous :

Granulométrie	: 2 mm
Densité de grain	: 1,14
Densité structurale	: 3,14
Densité de remplissage	: 0,66

./...

Surface spécifique : 214 m²/g
Volume poreux total : 57,4 cm³/100 g
Composition : Al₂O₃ = 99 %
Na₂O = 300 mg/kg

Cette alumine est broyée en une poudre très fine (granulométrie 200 mesh) et mélangée mécaniquement dans un malaxeur.

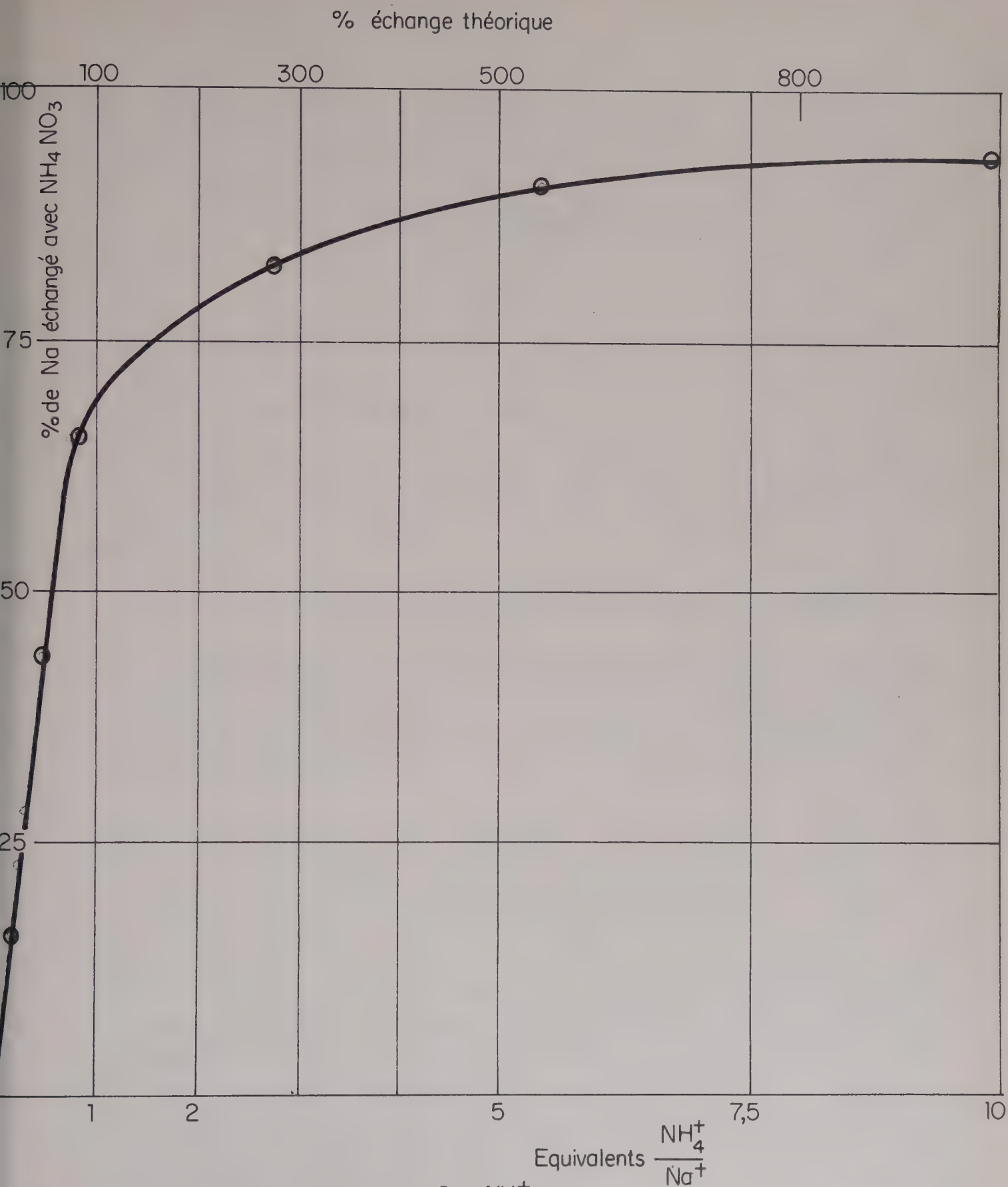
b) matrice silice - le tamis échangé est dispersé mécaniquement dans une solution de silice colloïdale, commercialisé par la Société Dupont de Nemours sous le nom de Ludox Colloïdal Silica HS (high sodium) dont les caractéristiques sont données ci-dessous :

Etat : liquide
Surface spécifique : 235 m²/g
Composition : SiO₂ = 40 %
Na₂O = 0,6 %

Ce sol a un minimum de stabilité pour des valeurs en pH comprises entre 5 et 6. On ajoute, donc, de faibles quantités d'acide nitrique pour amener le pH de la solution à une valeur intermédiaire pour laquelle il se produit une prise en masse. Ce gel est alors séché à 120°C pendant 12 heures.

Le tamis dispersé dans sa matrice est d'abord séché (la montée en température est assez lente pour éviter l'éclatement des pastilles) puis mis en forme de pastilles de 2 mm de diamètre.

La calcination est effectuée à 550°C pendant 3 heures sous courant d'air de 60 l/h pour 100 g. de catalyseur. Ce palier de température est atteint suivant un programme contrôlé.



FigA-5. INFLUENCE DU RAPPORT $\frac{\epsilon_q NH_4^+}{\epsilon_q Na^+}$ SUR L'ECHANGE DANS LA MORDENITE

ANNEXE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III-A - APPAREILLAGE

III-A-1 - Unité de tests des catalyseurs

Les essais ont été effectués en régime dynamique sur un catalyseur disposé en lit fixe dans un réacteur du type différentiel, le passage du mélange s'effectuant de haut en bas.

L'appareillage utilisé, schématisé dans la figure A-6 comprend :

- un ensemble mécanique dont les différentes parties sont inscrites dans la légende de la figure, et qui permet d'introduire et de mettre en contact au niveau du catalyseur, à volonté, un ou deux gaz et un ou deux liquides dans les conditions suivantes :

Pression : 120 bars
Température : depuis 30°C jusqu'à 550°C
Débit liquide : depuis 30 jusqu'à 500 cm³/h
Débit gaz : depuis 5 jusqu'à 300 l/h.

- un système de chauffage avec régulation et enregistrement de température qui permet de préchauffer, de vaporiser les réactifs liquides et d'amener à la température la réaction désirée des différents réactifs.
- un ensemble de dispositifs de sécurité qui décomprime l'unité et coupe automatiquement les débits de réactifs en cas de surpression et qui coupe les circuits d'alimentation électrique des fours en cas d'élévation anormale de la température.

.../.

Le volume de catalyseur généralement utilisé est de l'ordre de 50 cm^3 . Il est disposé en un seul lit au milieu du réacteur, mais peut, parfois, être dilué avec une alumine inerte dans le cas de catalyseur dont l'activité aqueuse très élevée entraîne une forte exothermicité.

Les dimensions du réacteur - longueur et diamètre intérieur - ainsi que le diamètre des grains de catalyseur sont tels que les phénomènes de chemins préférentiels sont évités et que la diffusion du mélange réactionnel au sein du lit catalytique est assurée.

III-A-2 - Procédure d'un test

Pour faire les tests, la procédure a été la suivante : la quantité appropriée de catalyseur est chargée dans le réacteur et chauffée sous 60 l/h de débit d'hydrogène et 35 bars de pression, de manière à ce que le palier de température soit atteint dans deux heures.

On réduit pendant trois heures, à 500°C et ensuite est faite l'introduction de la charge réactionnelle en ajustant le débit d'hydrogène, la pression, la température et la V.V.H. aux conditions de travail durant deux heures et, après ce délai on fait le premier bilan, généralement de deux heures (la durée adoptée pour un bilan dépend de la V.V.H.).

Si plus d'un bilan journalier est fait, on attend une heure avant le suivant.

Cette procédure est répétée chaque fois que l'on change le catalyseur et, si l'on travaille plusieurs jours avec le même catalyseur, on procède toujours de la même façon après la réduction.

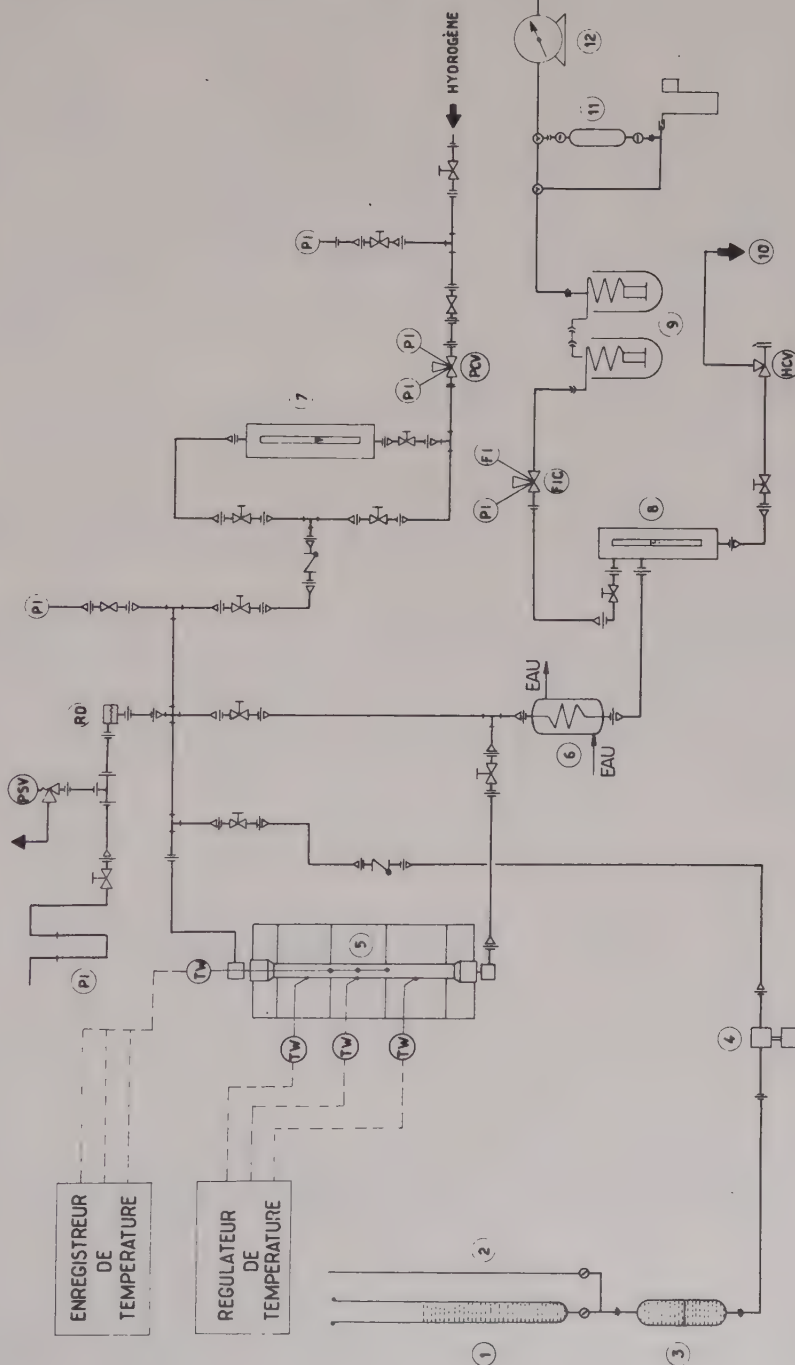
UNITÉ DE TEST DE CATALYSEURS

FIG. A-6

LÉGENDE

1. RÉSERVE DE CHARGE.
2. MESURE DE DÉBIT.
3. FILTRE.
4. POMPE DOSEUSE.
5. RÉACTEUR AVEC CHAUFFAGE.
6. CONDENSEUR.
7. ROTAMÈTRE.
8. SÉPARATEUR H.P.
9. CONDENSEUR B.P.
10. RECETTE.
11. ÉCHANTILLONNAGE DE GAZ.
12. COMPTEUR A GAZ.

- T.W. PUITZ THERMOMÉTRIQUE
 PSV. SOUPAPE DE SÉCURITÉ
 PCV. RÉGULATEUR DE PRESSION
 FIC. INDICATEUR CONTRÔLEUR DE DÉBIT
 HCV. VANNE A COMMANDE MANUELLE
 PI. MANOMÈTRE
 RD. DISQUE D'ÉCLATEMENT



III-B - METHODES D'ANALYSES

III-B-1 - Mesure de l'acidité des catalyseurs

Il y a plusieurs techniques de mesure de l'acidité des catalyseurs :

- méthode de Planck (6) dont le principe consiste à doser les protons libérés en milieux aqueux, par un échange entre le catalyseur et une solution d'acétate d'ammonium.
- méthode des indicateurs de Hammet (7) (8) dont le principe est la neutralisation partielle de la surface des échantillons de catalyseurs par des quantités croissantes de n-butylamine et la détermination de l'acidité de ces catalyseurs à l'aide des colorants (indicateur de Hammet) à caractère basique qui sont adsorbés chimiquement à la surface du catalyseur et dont la couleur dépend de l'état basique ou acide.
- chimisorption de base (NH_3) à haute température, que nous avons utilisée et dont nous rappelons le principe : le catalyseur, à la température de maximum d'adsorption chimique est saturé par le composé basique, la température est élevée progressivement suivant un programme linéaire.

La désorption de la base, c'est-à-dire, la neutralisation des sites acides d'un catalyseur par l'ammoniac, nous l'avons suivie :

- par gravimétrie (microbalance Sartorius)
- par effet calorique qui l'accompagne (microcalorimétrie ou analyse thermique différentielle).

III-B-2 - Dosage des composés hydrocarbonés

La méthode utilisée est l'analyse chromatographique en phase vapeur.

1° - Appareil

Nous avons utilisé un chromatographe Inter Smat modèle IGC 12 M avec détecteur à conductivité thermique.

2° - Gammes de corps à identifier et à doser

Paraffines : toutes les paraffines iso et normales depuis C_1 jusqu'à C_7 compris.

.../...

Aromatiques : benzène - toluène - xylène - triméthylbenzène - traces éthylbenzène.

Naphteurs : aucun naphteur tel que cyclopentane, cyclotexane n'a jamais été identifié dans le mélange réalisé.

Le type d'analyse utilisé permet de faire un bilan de la réaction par la détermination pondérale complète de tous les constituants. Du fait de la gamme des constituants, on procède à une analyse en deux temps :

- analyse et dosage des non aromatiques, en utilisant le tricyano ethoxy propane comme phase stationnaire,
- analyse et dosage des non aromatiques, en employant le squalane comme phase stationnaire.

Les conditions opératoires des deux analyses sont présentées dans le tableau A-1.

3° - Principes et méthodes de calcul

- Principe : d'une façon générale, on travaille en estimation relative de chaque constituant,
 - soit par rapport à la somme de tous les constituants
 - soit par rapport à une quantité connue d'étalon interne introduite dans l'échantillon à doser.
- Méthode : la réponse de chaque constituant est affectée d'un facteur de correction caractéristique donné par les tables de la littérature et faisant donc partie d'un ensemble cohérent (Kaiser Rosie).

Rappelons, pour mémoire, que ces facteurs de correction ont les caractéristiques suivantes : indépendance de la température, de la concentration, du gaz vecteur, du débit du gaz vecteur qui permettent de passer de l'équation fondamentale applicable à un corps donné en quantité 1 et 2 : $\frac{P_1}{P_2} = \frac{S_1}{S_2}$ à celle mettant en rapport des corps de caractéristiques différentes, de façon à pouvoir écrire pour deux corps quelconques, A et B, en quantités 1 et 2 :

.../.

$$\frac{P_{A1}}{P_{B2}} = \frac{S_{A1} K_A}{S_{B2} K_B}$$

avec :

P_{A1}	: poids 1 du corps A
P_{B2}	: poids 2 du corps B
K_A	: facteur correction A
K_B	: facteur correction B

4° - Application au dosage

- Dosage des aromatiques

- sur Tricyanoethoxy propane : cette phase stationnaire retenant les aromatiques beaucoup plus que les non aromatiques, ceux-ci se trouvent rassemblés en un pic unique, en tout début d'analyse, et n'interfèrent pas avec les aromatiques qui se trouvent, eux, bien et rapidement séparés.

- calculs : on doit calculer le pourcentage de poids de chaque corps (en l'occurrence les aromatiques) ou groupe de constituants, composant un effluent.

A l'effluent est ajouté une quantité connue d'un corps étranger à la réaction et bien isolé dans le spectre : ce corps est l'étalon interne ; dans notre cas, nous avons choisi l'alcool isobutylique, qui passe entre le toluène et l'éthylbenzène.

Expression du pourcentage de poids d'un corps i : $\% P_i = \frac{P_i}{P_{ech}} \times 100$ (1)

avec P_i : poids du corps i

P_{ech} : poids d'échantillon

A un poids d'échantillon a été ajoutée un poids connu d'étalon, P_{et}

si : P_{mel} : poids de mélange

P_{imel} : poids du corps i dans le mélange

on écrit que : $P_i = \% P_{imel} \times \frac{P_{mel}}{100}$ (2)

.../...

Sachant que : $P_A / P_B = K_A S_A / K_B S_B$

$$\text{on a : } \% P_{\text{imel}} = \frac{S_i K_i}{S_{\text{et}} K_{\text{et}}} \cdot \frac{P_{\text{et}}}{P_{\text{mel}}} \times 100 \quad (3)$$

d'où en reportant (3) dans (2) :

$$P_i = \frac{S_i K_i}{S_{\text{et}} K_{\text{et}}} \times \frac{P_{\text{et}}}{P_{\text{mel}}} \times 100 \times \frac{P_{\text{mel}}}{100}$$

$$P_i = \frac{S_i K_i}{S_{\text{et}} K_{\text{et}}} P_{\text{et}}$$

et (2) dans (1) :

$$\% P_i = \frac{S_i K_i}{S_{\text{et}} K_{\text{et}}} \times \frac{P_{\text{et}}}{P_{\text{ech}}} \times 100$$

pour un échantillon donné :

$$\frac{K_{\text{et}}}{S_{\text{et}} K_{\text{et}}} \times \frac{100}{P_{\text{ech}}} = \text{Ctte}$$

$$\text{donc : } \% P_i = \text{Ctte} \times S_i K_i$$

NOTA : Sur tricyanoethoxy propane, seuls sont dosés les aromatiques.

La différence à 100 exprime le pourcentage en non aromatiques.

Dans bien des cas le pourcentage de benzène ainsi calculé, avec d'autant plus de précision qu'il est en quantité peu élevée, servi d'étalon interne lors du dosage des non aromatiques sur le squalane.

Dans le mélange total, on a mis aux environs de 30 % d'étalon interne mais cette quantité peut varier.

- Dosages des non aromatiques

- sur squalane : phase stationnaire non polaire, présentant cependant, en fonction de la température, une affinité différente pour les alcanes et les cyclanes. Nous dosons, avec elle, les constituants de C_1 à C_7 (normaux, ramifiés et cycliques).

.../.

Il est possible de procéder de deux façons, mais toujours en utilisant les facteurs de correction pour rendre équivalentes les surfaces, soit :

- en faisant le rapport de chaque surface équivalente à la somme des surfaces équivalentes (laquelle somme correspond en pourcentage à la différence à 100 du pourcentage d'aromatiques déterminé sur le tricyanoethoxy propane) d'où la formule :

$$\% P_i = \frac{S_i}{S_i} \frac{K_i}{K_i / \% NA} \quad (\text{avec NA : non aromatiques})$$

- en se servant comme étalon interne du benzène, déterminé sur tricyanoethoxy propane.

Dans ce cas :

$$\% P_i = \frac{S_i}{S_{B_z}} \frac{K_i}{K_{B_z} / \% B_z}$$

Avec K_{B_z} : facteur correction du benzène

Un détail à remarquer est la possibilité de pouvoir calculer le pourcentage de non aromatiques de deux façons différentes et, au besoin, de vérifier ainsi la cohérence des résultats.

III-B-3 - Analyses physico-chimiques et mesures texturales sur les catalyseurs

1° - Fluorescence X

Cette méthode basée sur le principe de la mesure quantitative du rayonnement X secondaire émis par l'échantillon, a été utilisée pour le dosage du platine.

2° - Spectrométrie d'adsorption atomique

Le principe de la méthode est basée sur le pouvoir des atomes non excités d'un élément, d'adsorber les photons aux longueurs d'ondes coïncidant avec les raies d'émission de l'élément. Nous avons dosé les atomes de sodium échangés avec le NH_4^+ ou avec le Ca^{++} .

3° - Etude des structures cristallines

Sur la base de mesures quantitatives de diffraction X, on compare les

.../.

pourcentages de cristallinité de l'échantillon du tamis échangé avec le tamis non échangé supposé 100 % cristallin.

4° - Mesures texturales

Elles ont pour but de caractériser la texture de surface d'un catalyseur et comprennent des déterminations :

- de densité
- de surfaces spécifiques
- de porosité et de répartition poreuse

La description des techniques et méthodes de ces déterminations est trouvée dans le rapport catalyse hétérogène de l'I.F.P. (9)

T A B L E A U A 1

CARACTERISTIQUES DES COLONNES CHROMATOGRAPHIQUES

Phase station- naire	%	Support	Granulomé- trie (mesh)	Longueur (m)	Diamètre (inch)	Température (°C)	GAZ VECTEUR		
							Hélium (cc/min)	P entrée (Kg/cm ²)	P sortie
Tricianoetoxi propane	15	Firebreack	60-80	3	1/8	75-80	33	3,4	ambiante
Squalane	20	Firebreack	80-100	4,5	1/8	75-80	33	3,4	ambiante

ANNEXE IV

PRESENTATION DES RESULTATS

Pour le cas de la charge toluène-n heptane, nous faisons le bilan en tenant compte du poids d'entrée, de la charge et du poids de sortie de la recette.

L'analyse du liquide de sortie, dont nous connaissons tous les constituants, nous donne la composition des aromatiques, isoheptanes, heptanes et autres paraffines que le n-heptane.

Les aromatiques analysés ont été : toluène, benzène, xylène et parfois triméthylbenzène. La différence, en moles, entre le toluène d'entrée et l'ensemble de toluène, benzène et xylène dans le liquide analysé, est considérée comme perte des aromatiques. La conversion du toluène en pourcentage molaire, est donnée par la différence entre les moles de toluène initiaux et les moles de toluène trouvés dans le liquide de réaction.

La conversion du n-heptane est donnée par la différence, en moles, du n-heptane à l'entrée et à la sortie.

L'isomérisation du n-heptane est donnée par la différence entre les moles du n-heptane transformés moins les moles de l'ensemble des isoheptanes, dont nous considérons les suivants : 2, 2, 3 triméthylbutane - 2, 2 diméthylpentane, 2, 3 diméthylpentane - 2, 4 diméthylpentane - 2 méthylhexane - 3 méthylhexane - 3 éthylpentane.

Comme craquage du n-heptane nous considérons la différence entre la conversion totale et l'isomérisation du n-heptane et, comme produits de cracking, les paraffines qui vont de C_1 jusqu'à n-heptane, cette dernière pourtant provient de l'hydrogénolyse du n-heptane.

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

- 1) F.D. Rossini, E.J. Prosen, K.S. Pitzer
J. Research Natl. Bur. Standards, 1941, 27, 529
- 2) F.G. Ciapetta, R.M. Dobres, K.W. Baker,
CATALYSIS, 1958, N° 6, 6, 535
- 3) G. Egloff, G. Hulla, J. Komarewski
Reinhold Publishing Corporation New York, 1942
- 4) L. Katan, Thèse, Paris, 1969
- 5) J. Cosyns, B. Guosisetti
Résultats internes I.F.P. non publiés, 1963
- 6) H. Benessi,
J. Catalysis, 1965, 4, 310-311
- 7) H. Martin, H. Landelot
J. Chem. Phys., 1963, 60, 1086
- 8) J.A. Faucher, H.C. Thomas,
J. Chem. Phys., 1954, 22, 258
- 9) J.C. Planck,
An. Chem., 1952, 24, 1304
- 10) O.J. Johnson,
J. Phys. Chem., 1959, 59, 827
- 11) H. Benessi,
J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 549
- 12) Rapport I.F.P. N° 15954, juin 1968
- 13) Rosie, D.M., et al., Anal. chem., 1959, 31, 230

Vu et approuvé :
Paris, le 20 juillet 1971

Le Président
de l'Université de PARIS VI

André HERPIN

